



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARAÇAM (*Pinus nigra* L.) EKSTRAKTIF
MADDELERİNİN
ÇAM KESE BÖCEĞİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**Orman End. Müh. A. Umut SEN
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı**

**Danisman
Prof. Dr. Günes UÇAR**

Haziran, 2005

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu çalışma I.Ü Orman Fakültesi , Orman Ürünleri Kimyasi ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmayı gerçekleştirirken bir çok kişi ve kurumdan büyük destek aldım ve burada onlara teşekkür etme fırsatını değerlendirmek istiyorum:

Prof. Dr. Günes UÇAR'a, beni bu çalışmayı yapmaya yönlendirdiği için;

Prof. Dr. Dogan KANTARCI'ya, bu çalışmanın yapılmasını önerdiği için;

Yard. Doç. Dr Celil ATIK ve Ar. Gör Hasan ÖZDEMİR'e çalışmalarım sırasında bana yardımları ve önerileri için;

Izmit Orman İşletme Müdürü Ufuk PEKMERTOL ve Tasköprü Sefi Hasan KASAP'a malzeme teminindeki katkıları için; Yard. Doç. Dr. Eyüp ATICI'ya istatistik analizlerin yorumlanmasındaki katkıları için;

Arkadaşlarım Rebecca HERMKES ve Sinan SISMAN'a değerli önerileri için;

Anne ve babama, beni her zaman büyük bir özveri ile destekledikleri için;

Ve İstanbul Üniversitesine, çalışmamı desteklediği için

gönülden teşekkür ederim.

Haziran 2005

Ali Umut SEN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. ODUN BİLESENLERİ	3
2.1.1. Asil Bileşenler.....	5
2.1.1.1. Selüloz.....	5
2.1.1.2. Polyozlar (Hemiselülozlar).....	6
2.1.1.3. Lignin.....	10
2.1.2. Odunun Yan Bileşenleri.....	13
2.1.2.1. Ekstraktif Maddeler.....	13
2.1.2.2. Anorganik Maddeler.....	29
2.2. LİTERATÜR ÖZETİ	31
2.2.1. Çam Kese Böceği (<i>Thaumatopoea pityocampa</i>) İle Mücadele Çalışmaları.....	31
2.2.1.1. Türkiyede Yapılan Çalışmalar.....	31
2.2.1.2. Türkiye Disinde Yapılan Çalışmalar.....	32
2.2.2. Çam Türleri Ekstraktif Maddeleri ve Ekstraktif Madde Böcek Etkilesimi Arastirmalari	33
2.2.3. Karaçam ve Sariçam Odunlarında Asil Bileşen Arastirmalari.....	35
2.3. KARAÇAM VE SARIÇAM TÜRLERİNİN ÖZELLİKLERİ.....	36
2.3.1. Botanik Özellikleri.....	36
A) <i>Pinus nigra</i> , Arnold: (Karaçam).....	36
B) <i>Pinus sylvestris</i> L: (Sarıçam).....	37

2.3.2. Anatomik Özellikleri.....	38
A) <i>Pinus nigra</i> Arnold. (Karaçam)	38
B) <i>Pinus sylvestris</i> L : (Sarıçam)	38
2.4. KARAÇAM AGAÇLANDIRMA ÇALIŞMALARI.....	38
2.5. KARAÇAM VE SARIÇAM'IN KULLANIM YERLERİ.....	39
2.6. ÇAM KESE BÖCEĞİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	39
3. MALZEME VE YÖNTEM	40
3.1. MALZEME TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA	40
3.2. UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ	42
3.2.1. Kül Tayini	42
3.2.2. Çözünürlükler	42
3.2.2.1. <i>Sıcak Su Çözünürlüğü</i>	42
3.2.2.2. % 1 lik NaOH Çözünürlüğü.....	43
3.2.3. Ekstraktif Maddelerin Belirlenmesi	43
3.2.3.1. <i>Alkol-Sikloheksan Çözünürlüğü</i>	43
3.2.3.2. <i>Alkol Çözünürlüğü</i>	43
3.2.4. Holoselüloz Tayini	44
3.2.5. Lignin Tayini.....	44
3.2.5.1. <i>Odun ve Holoselülozda Asitte Kalinti Lignin Tayini</i>	44
3.2.5.2. <i>Odunda Asitte Çözünür Lignin Tayini</i>	45
3.2.5.3. <i>Holoselülozda Asitte Çözünür Lignin Tayini</i>	45
3.2.6. Uçucu İbre Bileşikleri Tayini	46
4. BULGULAR	47
4.1. ODUN ANALİZLERİ SONUÇLARI.....	47
4.1.1. Kül Tayini Sonuçları	47
4.1.2. Çözünürlükler	48
4.1.2.1. <i>Sıcak Su Çözünürlüğü</i>	48
4.1.2.2. % 1 lik NaOH Çözünürlüğü.....	48
4.1.3. Ekstraktif Maddeler	48
4.1.3.1. <i>Alkol Siklo-heksan Çözünürlüğü</i>	49
4.1.3.2. <i>Alkol Çözünürlüğü</i>	49
4.1.4. Holoselüloz Tayini Sonuçları	49
4.1.5. Lignin Tayini Sonuçları.....	50
4.1.5.1. <i>Odunda Asitte Kalinti Lignin Tayini</i>	50
4.1.5.2. <i>Holoselülozda Asitte Kalinti Lignin Tayini</i>	50
4.1.5.3. <i>Odunda Asitte Çözünür Lignin Tayini</i>	50
4.1.5.4. <i>Holoselülozda Asitte Çözünür Lignin Tayini</i>	51

4.1.6. Bilanço Analizi Sonuçları	52
4.2. UÇUCU IBRE BİLESİKLERİ ANALİZİ SONUÇLARI	54
5. TARTISMA VE SONUÇ	58
5.1. KÜL MİKTARLARI.....	58
5.2. ÇÖZÜNÜRLÜKLER.....	58
5.2.1. Sıcak Su Çözünürlüğü	58
5.2.2. % 1 lik NaOH Çözünürlüğü	59
5.3. EKSTRAKTIF MADDELER	60
5.3.1. Alkol Siklo-heksan ve Alkol Çözünürlüğü	60
5.4. HOLOSELÜLOZ VERİMLERİ.....	61
5.5. LİGNİN MİKTARLARI.....	62
5.6. UÇUCU IBRE BİLESİKLERİ.....	63
5.7. SONUÇ.....	72
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	78
ÖZGEÇMİS.....	97

SEKIL LISTESİ

Sekil 2-1 Kimyasal Odun Bilesenlerinin Genel Semasi	3
Sekil 2-2 Selüloz Zinciri	6
Sekil 2-3 Polyozların Yapıtaşları	7
Sekil 2-4 Galaktoglukomannan	9
Sekil 2-5 Arabinoglukuranoksilan	9
Sekil 2-6 Ladin Lignini'nin Kimyasal Yapısı	13
Sekil 2-7 Bir İzopren Birimi	16
Sekil 2-8 Açık Halkalı Monoterpenler	17
Sekil 2-9 Tek Halkalı Monoterpenler	17
Sekil 2-10 İki Halkalı Monoterpenler	17
Sekil 2-11 Monoterpenik Tropolon Türevleri	18
Sekil 2-12 İgne Yapraklı Ağaç Odunu Seski Terpenleri	19
Sekil 2-13 Nötral Diterpenler	20
Sekil 2-14 Reçine Asidi Tipleri	21
Sekil 2-15 Önemli Reçine Asitleri	22
Sekil 2-16 İgne Yapraklı Ağaç Odunu Triterpenleri	24
Sekil 2-17 Yağ Asitleri	25
Sekil 2-18 Basit Fenoller	26
Sekil 2-19 Lignanlar	27
Sekil 2-20 Stilbenler	28
Sekil 3-1 Tas Köprü	40
Sekil 4-1 Odununda Toplam Lignin	53
Sekil 4-2 Höltselülozda Toplam Lignin	53
Sekil 4-3 Çok Böcekli Karaçamlarda Ortalama Bilesik Miktarları	56
Sekil 4-4 Az Böcekli Karaçamlarda Ortalama Bilesik Miktarları	56
Sekil 4-5 Sariçamlarda Ortalama Bilesik Miktarları	57
Sekil 5-1 Odun Örneklerinde Kül Miktarları	58
Sekil 5-2 Odun Örneklerinde Sıcak Su Çözünürlüğü	59

Sekil 5-3 Odun Örneklerinde % 1 NaOH Çözünürlüğü	60
Sekil 5-4 Toplam Ekstraktif Madde.....	61
Sekil 5-5 Odun Örneklerinde Holoselüloz Verimleri	62
Sekil 5-6 Odun Örneklerinde Asitte Kalinti Lignin Miktarları	63
Sekil 5-7 Dendogram 1: Ağaçlar Arasında Ekstraktif Maddeler Bakımından Yakınlık .	64
Sekil 5-8 Dendogram 2: Ağaç Grupları Arasında Ekstraktif Maddeler Bakımından Yakınlık	71

TABLO LİSTESİ

Tablo 2-1 Ligninde Bağ Siklikleri	12
Tablo 2-2 İzopren Birimi Sayısına Göre Terpenler	16
Tablo 4-1 Örneklerde Kül Oranları.....	47
Tablo 4-2 Sıcak Su Çözünürlüğü	48
Tablo 4-3 % 1 NaOH Çözünürlüğü	48
Tablo 4-4 Alkol siklo-heksan Çözünürlüğü.....	49
Tablo 4-5 Alkol Çözünürlüğü	49
Tablo 4-6 Holoselüloz Verimleri.....	49
Tablo 4-7 Odunda Asitte Kalıntı Lignin	50
Tablo 4-8 Holoselülozda Asitte Kalıntı Lignin	50
Tablo 4-9 Odunda Asitte Çözünür Lignin	51
Tablo 4-10 Holoselülozda Asitte Çözünür Lignin	52
Tablo 4-11 Odun ve Holoselülozda Toplam Lignin	52
Tablo 4-12 Asil Bileşenlerin Toplam Değerleri	54
Tablo 4-13 Uçucu İbre Bileşikleri (%)	55
Tablo 5-1 Toplam Ekstraktif Madde.....	60
Tablo 5-2 Trisiklen İçin Varyans Analizi Tablosu	65
Tablo 5-3 Kamfen İçin Varyans Analizi Tablosu.....	65
Tablo 5-4 β -pinen İçin Varyans Analizi Tablosu	66
Tablo 5-5 β -mirsene İçin Varyans Analizi Tablosu	66
Tablo 5-6 α -fencol İçin Varyans Analizi Tablosu	66
Tablo 5-7 α -terpineol İçin Varyans Analizi Tablosu.....	66
Tablo 5-8 Geranil asetat İçin Varyans Analizi Tablosu.....	67
Tablo 5-9 d-kadinen İçin Varyans Analizi Tablosu.....	67
Tablo 5-10 t-kadinol İçin Varyans Analizi Tablosu	67
Tablo 5-11 Trisiklen İçin SNK Analizi Tablosu.....	68
Tablo 5-12 Kamfen İçin SNK Analizi Tablosu.....	68

Tablo 5-13 β -pinen İçin SNK Analizi Tablosu.....	68
Tablo 5-14 β - mirsen İçin SNK Analizi Tablosu.....	69
Tablo 5-15 a-fençol İçin SNK Analizi Tablosu.....	69
Tablo 5-16 a-terpineol İçin SNK Analizi Tablosu	69
Tablo 5-17 Geranil asetat İçin SNK Analizi Tablosu.....	70
Tablo 5-18 d-kadinen İçin SNK Analizi Tablosu.....	70
Tablo 5-19 t-kadinol İçin SNK Analizi Tablosu.....	70

SEMBOL LİSTESİ

Ca: Kalsiyum

cm: santimetre

Da: Dalton

DP: Polimerizasyon Derecesi

g: gram

GC-MS: Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi

K: Potasyum

L: Litre

m: metre

Mg: Magnezyum

Na: Sodyum

NaClO₂: Sodyum klorit

NaOH: Sodyum hidroksit

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

SNK: Student Newman Keuls

SPSS: Statistical Package for the Social Sciences

TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry

ÖZET

“KARAÇAM (*Pinus nigra L.*) EKSTRAKTİF MADDELERİNİN ÇAM KESE BÖCEĞİ ÜZERİNE ETKİLERİ”

Çamların ve Sedirlerin önemli bir zararlısı olan çam kese böceği (*Thaumetopoea pityocampa*) karaçam basta olmak üzere çamlarda büyük zarar yapmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı, karaçam uçucu iğne yaprak ekstraktiflerini inceleyerek çam kese böceğinin konukçu seçimi ile farklı çam gruplarında bulunan uçucu iğne ekstraktiflerinin tipleri ve miktarları arasında bir ilişkinin bulunup bulunmadığını belirlemek; diğer amacı ise, bu çam gruplarındaki odunların kimyasal bileşimlerini belirlemek olmuştur. Sonuç olarak çok böcekli ve az böcekli karaçamlar ile sarıçamların oluşturduğu üç farklı grupta uçucu iğne ekstraktifleri ve temel odun analizleri yapılmıştır. Bu analizler üç gruptaki ağaçlardan her gruptan ikiser ağaçta temel odun analizleri; çok böcekli karaçamlarda sekiz, az böcekli karaçamlarda ve sarıçamlarda beser ağaçta uçucu iğne ekstraktifleri analizleri şeklinde yapılmıştır.

Arastırmanın sonunda, temel odun bileşenleri arasında önemli bir farklılık bulunamazken, incelenen 25 önemli uçucu iğne bileşimi bakımından çok böcekli karaçamların a-pinence zengin olduğu, az böcekli karaçamlar ve böcek bulunmayan sarıçamların ise β-pinence zengin olduğu bulunmuştur.

Bununla birlikte, yapılan tek yönlü varyans analizi ve Student-Newman-Keuls (SNK) testi sonucunda, incelenen 25 bileşikten sadece 11'inin istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve bu bileşikler arasında tüm ağaçlarda yaygın olarak bulunan a-pinenin bulunmadığı ortaya çıkmıştır. İstatistiksel bakımdan anlamlı bulunan bileşikler arasında dikkat çekici olan 4 bileşik tespit edilmiştir. Bunlardan β-pinen'in az böcekli karaçamlar ile sarıçamlar arasında, geranil asetat'ın ise çok böcekli karaçamlar ile sarıçamlar arasında bir geçisi karakterize edebileceği, diğer yandan a-fenchol ve a-terpineol'un az böcekli karaçam grubunu diğer gruplardan açıkça ayırdığı bulunmuştur.

SUMMARY

“EFFECTS OF BLACK PINE (*Pinus nigra* L.) EXTRACTS ON PINE PROCESSIONARY CATERPILLAR”

A serious defoliator of pines and cedars, pine processionary caterpillar (*Thaumeoipoea pityocampa*) make a great deal of damage on pines particularly on black pine (*Pinus nigra* L.). The main aim of this study has therefore been to investigate volatile needle extractives of black pine to ascertain whether there is a correlation between the host selection of pine processionary caterpillar and the amount and the type of volatile needle extractives of different pine groups. Another part of the aim was to investigate chemical composition of the woods of these pine groups. Consequently analysis of volatile needle extractives and analysis of wood components were conducted in three groups of pines, black pines of much infected, black pines of less infected and scotch pines (*Pinus sylvestris*) of not infected by caterpillar. These analyses were carried out as wood analysis of two woods of each group and volatile needle extractive analysis of eight pines of much infected black pine group and five pines of less infected black pine and non-infected scotch pine groups.

At the end of the study it was not found significant difference in wood components of each three pine groups whereas, as for the investigated 25 major volatile needle compounds, it was found that much infected black pines are rich in α -pinene and less infected black pines and scotch pines are rich in β -pinene.

However, after executing One Way Anova and Student Newman Keuls (SNK) tests it was found that only 11 compounds of the important 25 compounds are statistically significant and α -pinene, a common compound for all pine groups, is not found in these compounds. Among the statistically significant compounds, 4 striking compounds were determined. Of these compounds, it was found that β pinene and geranyl acetate might characterize transitions between scotch pines and less infected black pines and between much infected black pines and scotch pines respectively; on the other hand, α -fenchol and α -terpineol seemed to clearly separate the less infected black pines from other pine groups.

Bu alıřma

Istanbul Üniversitesi Bilimsel Arastırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği tarafından desteklenmiştir.

Proje No:T-472/25062004

1. GIRIS

Karaçam (*Pinus nigra* Arnold subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe.) ülkemizin dogal çam türleri arasında en yaygın ve ekonomik açıdan da en önemli türlerinden biridir. Ülkemizde yaklaşık 2 milyon hektar yayılışa sahip olan karaçam, kurak ve verimsiz sahalari yeniden ormanlastırma çalışmalarında stepe en fazla giren tür olması nedeniyle, en çok tercih edilen çam türlerimizden biridir (Velioglu ve diğ., 2002). Karaçam ağaçlandırma çalışmalarında kullanım açısından kızılçamdan sonra ikinci sırada gelmektedir (Velioglu ve diğ., 1999). Bunun yanında, karaçam yüksek Anadolu steplerinin ağaçlandırılmasında kullanılan birinci türdür (Kaya ve Temerit, 1994). Ülkemizde 1994 yılı sonuna kadar 400.000 hektar karaçam ağaçlandırması yapılmış olup, bu toplam yapılan ağaçlandırma alanlarınınin %34'ünü teskil etmektedir (Velioglu ve diğ., 2002).

Küresel sıcaklığın geçmiş 100 yılda yaklaşık 0,8 °C artması ve artmaya devam etmesi ile biyosferde geniş çaplı iklimsel değişiklikler beklenebilir. Küresel ısınmayla birlikte atmosferdeki CO₂ oranının artmasıyla birlikte bitki dokularındaki C/N oranında artma olacaktır. Bu bir çok yaprak tüketicisi böcek için daha düşük gıda kalitesine yol açacaktır. Bazı böcekler bu duruma yaprak tüketimini, dolayısıyla ağaçtaki hasari artırarak cevap verecek iken, bazıları ise daha yüksek ölüm oranı ve daha düşük performans ile cevap verecektir (Battisti, 2004).

Dünya üzerinde Kuzey Afrika'dan Güney Avrupa'ya kadar uzanan geniş bir coğrafyada igne yapraklı ormanlarda zarar yapan çam kese böceği (*Thaumetopoea pityocampa*) primer ve fizyolojik zararlıdır. Zarar çam kese böceği tirtillarının igne yaprakları yemesi, bunun sonucunda ağaçların zayıf düşüp artım kaybına uğraması şeklinde kendini göstermektedir. Çam kese böceği tirtillarının zararı sonucu genellikle ağaçlar ölmemektedir. Ancak, böceğin kitle üretmesi durumunda mescerelerin tamamen çıplak hale gelmesi mümkündür. Bunun sonucunda da söz konusu mescerenin tekrar eski

sagligina kavusmasi uzun yillar almaktadır. Asil zarar, çam kese böcegi tarafından zayıf düsürülen mescerelere sekonder zararlı olan kabuk böceklerinin arız olması seklinde kendini göstermektedir (Akkuzu ve Selmi 2002). Bu nedenle, çam ormanlarımızın korunması bakımından çamkese böcegi ile mücadele büyük önem asmaktadır. Ayrıca günümüzde küresel ısınma ile birlikte bu böcegin yasayabildiği yükseklik sınırı artmış, yükseklerde yasayan çam türleri de tehlike altına girmiştir (Hodar ve dig., 2002).

Böceklerin konukçu bitki tercihi iki faktör ile açıklanmaktadır. Bunlardan birincisi yaprak morfolojisi (Demolin, 1969a) diğeri de yaprak ekstraktif maddeleri (Tiberi ve dig., 1999) dir.

Çam kese böceginin konukçu tercihinin su sirayı izlediği, Demolin (1969c)'e atfen, asagıdaki gibi ifade edilmektedir (Anon 2005, www.avignon.inra.fr): *Pinus nigra subsp nigricans*, *Pinus nigra subsp laricio*, *Pinus nigra subsp clusiana*, *Pinus pinaster*, *Pinus sylvestris*, *Pinus halepensis*, *Cedrus atlantica* ve *Cedrus libani*. Tiberi ve dig. (1999) tarafından yapılan çalışmada ise, çam kese böceginin Batı Avrupa' da yerli çam türlerinden nigra grubunu (α-pinen bakımından zengin grup) tercih ettiği, egzotik çam türlerinden ise *Pinus radiata*'yi (β-pinen bakımından zengin) tercih ettiği ifade edilmektedir.

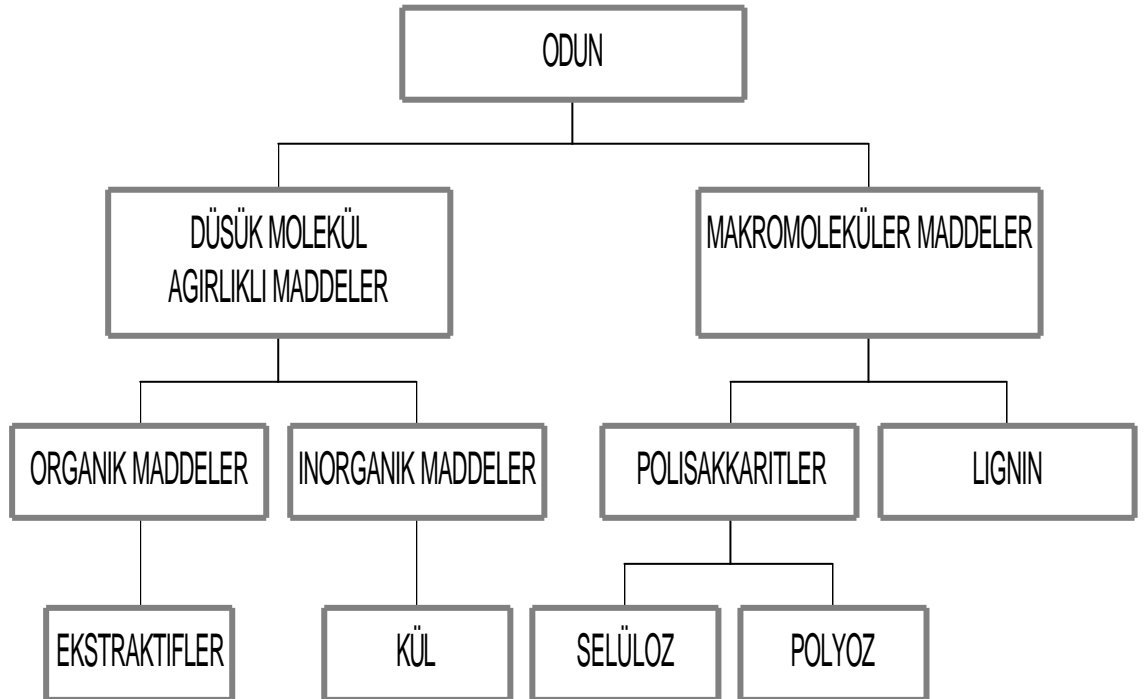
Bu araştırmanın amacı, karaçam ve sarıçam ibre ve odun ekstraktiflerinin tespit edilerek, bunların aralarındaki farkları ortaya koymaktır. Böylece çam kese böcegi tarafından konukçu olarak daha fazla tercih edilen karaçamlar ile sarıçamların ibre ve kabuk ekstraktifleri karşılaştırılmış olmaktadır. Ayrıca bu çalışmada karaçam ve sarıçam odunlarındaki temel bileşenler de karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Yapılan çalışma ile çam kese böcegi ile mücadele çalışmalarına katkıda bulunulacağı düşünülmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ODUN BİLESENLERİ

Odunun kimyasal bileşimi incelendiğinde tüm odunlarda bulunan ana makromoleküller hücre çeperi bileşenleri selüloz, polyozlar, lignin ile genel olarak tip ve miktar olarak daha çok odun türü ile ilgili olan düşük molekül ağırlıklı bileşenler (ekstraktif maddeler ve mineral maddeler) arasında bir ayırım yapılmalıdır. Lignin ve polyozların kimyasal bileşim ve oranları iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarında farklı iken selüloz tüm odunlarda uniform bir bileşendir.

Kimyasal odun bileşenleri genel olarak Şekil 2-1'de özetlenmektedir.



Şekil 2-1 Kimyasal Odun Bileşenlerinin Genel Semasi

Ilman bölge odunlarında hücre çeperini oluşturan yüksek polimerik bileşiklerin oranı odun materyalinin % 97-99 unu oluşturur. Tropik odunlarda bu değer ortalama bir değer olarak % 90' a düşebilir. Odunun % 65-75 ini polisakkaritler oluşturur.

Selüloz: İgne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarının yaklaşık yarısını oluşturan ana odun bileşenidir. Kısa, tamamen β -D glikozdan oluşan yüksek molekül ağırlıklı lineer bir molekül olarak karakterize edilebilir. Molekül üstü yapısıyla birlikte kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı bitkisel hücre çeperlerinin ana yapısal bileşenidir.

Polyozlar (Hemiselülozlar): Hücre çeperinde selülozla yakın ilişki içinde bulunurlar. Bes nötral seker, heksozlar glukoz, mannoz, galaktoz ve pentozlar ksiloz ve arabinoz polyozların ana yapı taşlarıdır. Bazı polyozlar ayrıca uronik asitler içerirler. Moleküller zincir selüloza göre çok daha kısadır, yan gruplar ve bazı durumlarda dallanmalar içerirler.

Lignin: Üçüncü makromoleküler odun bileşenidir. Lignin molekülleri polisakkaritlere göre çok farklı oluşturulmuştur, çünkü ligninler fenil propan birimlerinden oluşan bir aromatik sistem içerirler. İgne yapraklı ağaç odunlarında yapraklı ağaç odunlarına göre daha fazla lignin vardır ve iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunları ligninleri arasında yapısal farklılıklar vardır.

Minör polimerik maddeler: Bunlar düşük miktarlarda nisasta ve pektik maddeler şeklinde bulunurlar. Proteinler odundaki paransim hücrelerinde en fazla % 1 oranında bulunurlar, fakat gövdede daha çok kalsiyum ve iç kabuk gibi odunsu olmayan kısımlarda bulunurlar.

Düşük molekül ağırlıklı maddeler: Hücre çeperi bileşenleri yanında, odunda yapısal olmayan veya ekstraktif maddeler olarak adlandırılan çok sayıda bileşik bulunmaktadır. Bunlar odun kütlelerine çok düşük bir yüzde ile katkıda bulunurken, odunun özellikleri ve işleme kalitesi üzerine büyük etkiye sahip olabilirler. Düşük molekül ağırlıklı maddeler kimyasal bileşiklerin çok farklı sınıflarına ait bulunmaktadır. Basit bir sınıflandırma bu maddeleri organik ve anorganik maddeler şeklinde ayırarak yapılabilir. Organik maddeye ekstraktifler denir. Anorganik kısım kül şeklinde elde edilir.

2.1.1. Asil Bilesenler

2.1.1.1. Selüloz

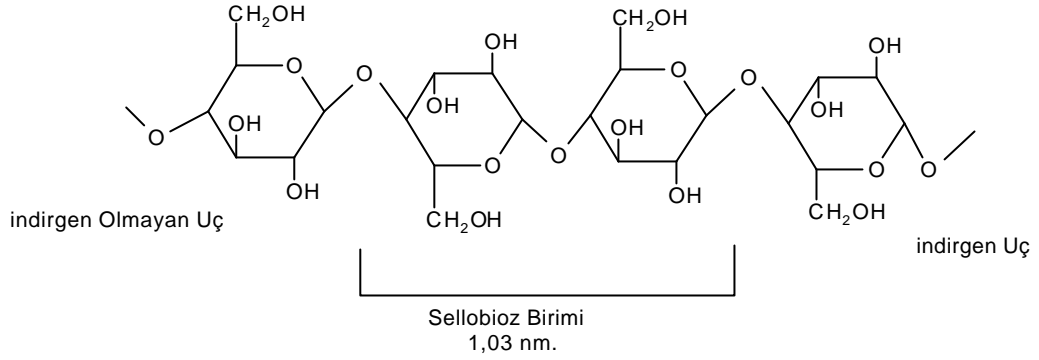
Dünyadaki en yaygın ve en önemli biopolimerdir. Bu makromoleküler maddenin her yıl global olarak 10^{11} ton sentezlendiği kabul edilmektedir. Her ne kadar selülozun teknik kullanımı uzun süredir bilinse de yapısı ve kimyasının anlaşılması nispeten yenidir.

Bugün selülozun kimyasal yapısı detaylı olarak açıklanmıştır, fakat molekül üstü durumu, polimer özellikleri henüz tam olarak anlaşılamamıştır (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

Selüloz β -D glukopiranoz birimlerinin (4C_1 konformasyonunda) glikozidik bağlarla bağlanmış olduğu bir polidispers lineer homopolisakkarittir (Gullichsen ve Paulapuro, 2000). İki komşu glukoz ünitesi, C_1 ve C_4 'deki OH grupları arasında bir su molekülü çikisi ile bağlanır. Birinci C'daki OH grubunun β pozisyonu, bunu takip eden glukoz ünitesindeki piranoz halkasının C_1 - C_4 eksenini etrafında çevrilmesini gerektirir. Selüloz zincirinin tekrarlanan birimi 1,03 nm uzunluğuna sahip bir sellobioz ünitesidir (Fengel ve Wegener, 1984).

C_1 deki yariasetal yapısı indirgen özelliklere sahipken selüloz zincirinin diğer ucundaki C_4 -OH bir alkolik hidroksil grubudur ve bu nedenle indirgen değildir. Böylece selüloz moleküler yapısı içinde hem indirgen hem de indirgen olmayan uçlara sahiptir (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

Selüloz molekülünün indirgen ve indirgen olmayan uç grupları Şekil 2-2'de gösterilmiştir.



Sekil 2-2 Selüloz Zinciri

Gerçek odun selülozunun polimerizasyon derecesi (DP) 10000 dolayındadır ve pamuk selülozundan (yaklaşık 15.000) daha düşüktür. Bu DP değerleri 1,6 ve 2,4 milyon Da'luk molekül ağırlıklarına ve 5,2 ve 7,7 µm lik molekül uzunluklarına karşılık gelmektedir. Moleküller arası ve moleküller içi hidrojen bağı oluşturmaya kuvvetli eğilime sahip olmaları nedeniyle selüloz molekülleri (demetleri) mikrofibriller oluşturmak üzere toplanırlar. Bu mikrofibriller hayli düzenli (kristal) ve daha az düzenli (amorf) bölgeler oluştururlar. Bu mikrofibriller birçok kristal bölgeyi geçer (yaklaşık 60 nm uzunlukta) böylece mikrofibriller daha da birikir, yüksek kristalite dereceli (% 60-75) hücre çeperi selülozu böylece oluşturulur. Bu aynı zamanda selülozun kimyasal işlemler sırasında nispeten reaksiyona girmeyen bir madde olması ve sadece birkaç çözücüde çözünür olduğu anlamına gelir. En yaygın selüloz çözücülerini Bakiretilendiamin (CED) ve kadmiyumetilendiamin (Cadoxen) dir, bununla birlikte daha az bilinen fakat güçlü çözücüler N-metilmorfolin- N-oksit ve lityum klorür/dimetilformamid sistemleridir (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

2.1.1.2. Polyozlar (Hemiselülozlar)

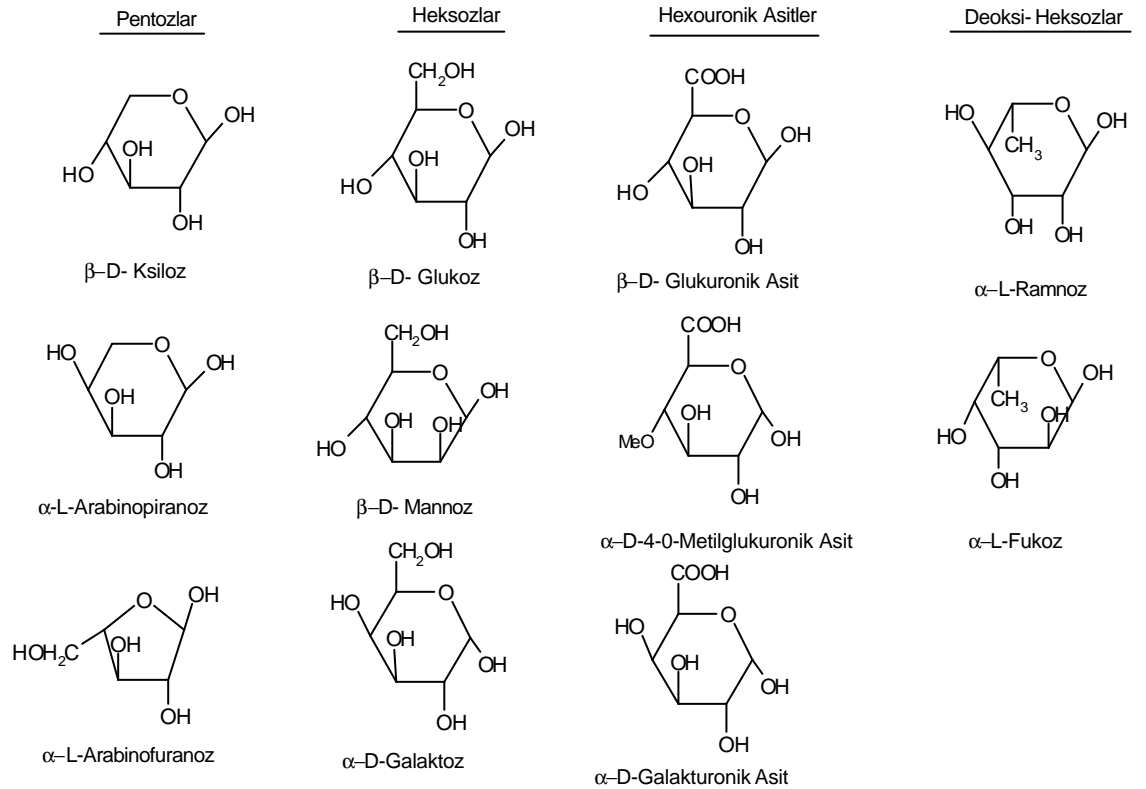
Selülozun dışında diğer önemli doğal polimer-esaslı karbonhidratlar, hemiselülozlar (polyozlar) heteropolisakkaritlerdir ve selüloza göre açıkça daha az tanımlanmışlardır. Bunların yapıtaşları heksozlar (D-glukoz, D-mannoz, ve D- galaktoz), pentozlar (D-ksiloz, L-arabinoz ve D- arabinoz) veya deoksiheksozlar (L-ramnoz veya 6-deoksi-L-mannoz ve nadir L- fukoz veya 6-deoksi L-galaktoz) dir.

Küçük miktarlarda belirli üronik asitler (4-O-metil-D- glukuronik asit, D-galakturonik asit ve D-glukuronik asit) de bulunmaktadır.

Bu birimler çoğunlukla 6'li halkali α - veya β - formlarındaki anomerlerdir (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

Polyozların sınıflandırılmaları ve adlandırılmaları, genelde molekül yapılarında en fazla bulunan monomer seker birimlerine göre yapılmaktadır. Bu kurala uygun olarak polyozlar, ksilanlar, mannanlar, galaktanlar v.b. şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Polyoz molekülleri, selüloz molekülleri ile kıyaslandığında, aralarındaki önemli farklar polyoz zincirlerinin kısa olmaları diğer bir deyişle DP değerlerinin çok düşük olması (200-300) ile yan dallar ve yan gruplar içermeleridir. Yapılarındaki bu yan dallar ve yan gruplar nedeniyle kolayca bir araya gelip selülozda olduğu gibi düzenli molekül üstü kristal yapılar oluşturmazlar. Çoğu kez hidroksil gruplarının asetil gruplarınca yer değiştirmiş olması da molekül zincirleri arasında düzenli ve sistematik H köprü bağlarının oluşmasına engel olmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).



Sekil 2-3 Polyozların Yapıtları

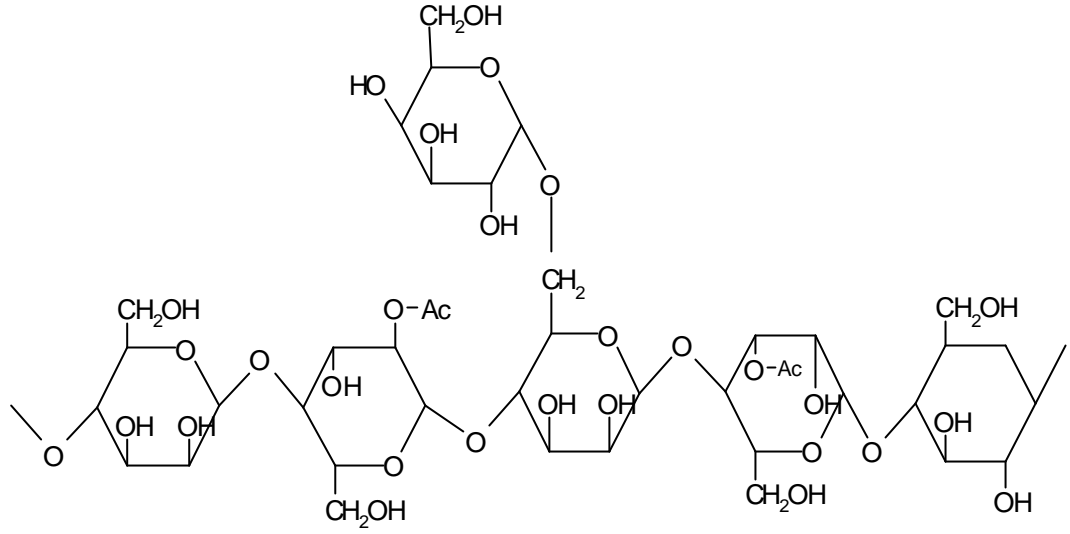
Sekil 2-3'te görüldüğü üzere polyozlari yapitaslarına göre; pentozlar, heksozlar, uronik asitler, deoksiheksozlar olarak gruplara ayırmak mümkündür (Fengel ve Wegener, 1984).

İgne yapraklı ağaç odunları ile yapraklı ağaç odunları sadece toplam hemiselüloz miktarıyla ayrılmaz, aynı zamanda bireysel hemiselüloz birimleri (çoğunlukla glukomannan ve ksilan) yüzdeleri ve bu bileşenlerin detaylı yüzdeleri ile de ayrılırlar.

İgne yapraklı hemiselülozlarının yapraklı hemiselülozlarına göre daha fazla mannoz ve galaktoz birimleri ve daha az ksiloz birimleri ve asetillenmiş hidroksil gruplarına sahip oldukları karakteristiktir.

İgne yapraklılarda ana hemiselüloz bileşenleri galaktoglukomannanlar (glukomannan) ve arabinoglukanoksilindir. Galaktoglukomannanlar (kuru odun kütlelerinin %15-20'i) çoğunlukla 1-4 bağlı β -D glukuranopiranoz ve β -D-mannopiranoz birimlerinden oluşan lineer bir zincir şeklindedir. İskelet parçaları C₂-OH ve C₃-OH'da kısmen asetillenmiş ve (1-6) bağlı α -D-galaktopiranoz birimleri ile yer değiştirmiştir. Galaktoglukomannanlar kabaca farklı miktarda galaktoz içeren iki fraksiyona ayrılabilir. Galaktozca fakir fraksiyonda (toplam glukomannanın üçte-ikisi) galaktoz:glukoz:mannoz oranı 0,1-0,2:1:3-4 iken galaktozca zengin fraksiyonda (toplam glukomannanın üçte biri) ilgili oran 1:1:3 tür. Her iki durumda asetil miktarı toplam glukomannanın % 6'si dir, bu da ortalama olarak 3-4 heksoz birimine 1 asetil grubuna karşılık gelir (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

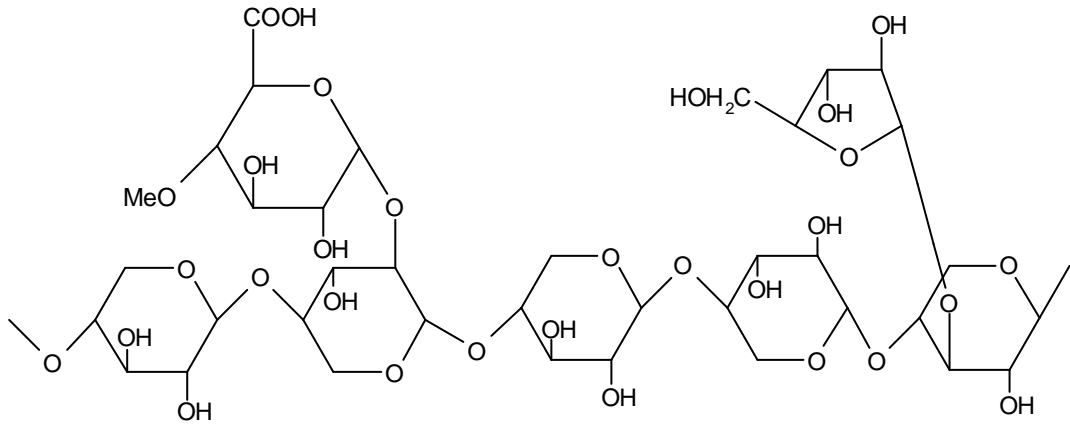
Sekil 2-4'te galaktoglukomannan formülünün basite indirgenmiş ve açık şekli görülmektedir.



Sekil 2-4 Galaktoglukomannan

Diger ana bileşen arabinoglukanoksilan, (kuru odun kütesinin % 5-10'u) pratik olarak, hem (1-2) bağlı piranoid 4-O-metil- α -D-glukuronik asit hem de (1-3) bağlı α -L-arabinofuranoz dallanmalar içeren lineer bir (1-4) bağlı β -D-ksilopiranoz zincirinden oluşmuştur. Tipik arabinoz:glukuronik asit:ksiloz oranı 1:2:8 dir. Zincirler molekül başına bir veya iki yan zincirle bir miktar dallanmıştır. Yapraklı ksilaninin aksine hiç bir asetil grubu bulunmamaktadır (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

Sekil 2-5'te arabinoglukanoksilan formülünün basite indirgenmiş ve açık şekli görülmektedir.



Sekil 2-5 Arabinoglukanoksilan

Yapraklılarda ana hemiselüloz bileşenleri glukomannan ve glukuranoksilan (ksilan) dir. Glukomannan (kuru odun kütlesinde < %5) iğne yapraklı galaktoglukomannanları ile aynı çerçeve yapıya sahiptir, ancak yan gruplar içermez, asetillenmemiştir, ve daha yüksek glukoz/mannoz oranına (1:1-2) sahiptir. Glukuranoksilan (kuru odun kütlesinin % 20-30 u) iğne yapraklı arabinoglukuranoksilani ile aynı çerçeve yapıya sahiptir fakat glukuranoksilan çok daha az uronik asit yan grupları (ksilan molekülü basına 2-3 substituent) içerir. Uronik asit birimleri ksilan zincirinde yeknesak dağılmamıştır. Çerçeve parçaları C₂-OH ve C₃-OH da kısmen asetillenmiştir. Asetil grubu miktarı toplam ksilanin %8'i ile % 17'si arasındadır, bu da 10 ksiloz birimine karşılık ortalama 3.5-7 asetil grubuna karşılık gelir. Bu ana yapısal birimlere ilave olarak ksilan küçük miktarlarda L-ramnoz ve galakturonik asit içerir. Ksilan molekülünün indirgen ucunun aşağıdaki sıradan oluştuğu ifade edilmiştir: 4-β-D-ksilp-(1-3) a-L-ramp-(1-2)- a-D-galpu-(1-4)- β-D-ksilp (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

2.1.1.3. Lignin

Lignin kimyasal yapısı odunun diğer makromoleküllerinden açıkça farklı olan amorf bir polimerdir. Aynı zamanda odun karbonhidratlarının aksine ligninin kimyasal yapısı düzensizdir şöyle ki farklı yapısal elemanlar (fenilpropan birimleri) birbiri ile herhangi bir sistematik düzen ile bağlanmazlar. Genel olarak ligninler üç ana gruba ayrılır: iğne yapraklı ağaç odunu, yapraklı ağaç odunu ve otsu bitki ligninleri.

Lignin, hücreleri birbirine yapıştıran, basıncı stabilize eden, sismeyi önemli ölçüde önleyen odun maddesidir. Farklı türlerde değişik oranlarda olmakla beraber, takriben odunun 1/4'ini oluşturmaktadır. Lignin miktarı iğne yapraklı ağaç odunlarında % 23-33 arasında değişirken, bu oran yapraklı ağaç odunlarında % 16-25'lere kadar düşmektedir

Ağacın farklı kısımlarında lignin dağılımı farklı olması yani sıra bir tek hücre çeperinde bile lignin dağılımı farklı olmaktadır. Örneğin; iğne yapraklı ağaçların dalları, kabukları ve basınç odununda, gövdenin en yüksek, en alçak ve iç kısımları için yüksek lignin değerleri karakteristiktir.

İbrelere ve yaprakların lignin içerikleri ise muhtemelen gelişimin hangi basamağında olduklarına bağlı olarak, yüksek veya düşük olmak üzere değişkendir (Fengel ve Wegener, 1984).

Ligninin radyoaktif karbon (^{14}C) ile isaretlendiği sayısız çalışma ile orijinal olarak kanıtlanmış, geniş ölçüde kabul edilen bir konseptte göre lignin üç fenil propanoid biriminin enzimatik dehidrojenatif polimerizasyonu ile oluşan bir polifenolik maddedir. Biyosentez prosesi bu α , β doymamış C_6C_3 ön maddelerinden elde edilen rezonans-stabilize fenoksi radikallerinin rasgele çapraz bağlanmış makromolekül oluşumuna neden olan oksidatif çiftleşme reaksiyonlarından oluşur. Her ne kadar p-hidroksicinanil alkolün ön maddeleri tüm ligninlerin tek yapı birimleri olsa da, doğal ligninlerde ortak ön maddelerin oksidatif radikal çiftleşmesi sonucu doğrudan oluşmamış görünen küçük miktarda diğer yapı birimleri de bulunmaktadır.

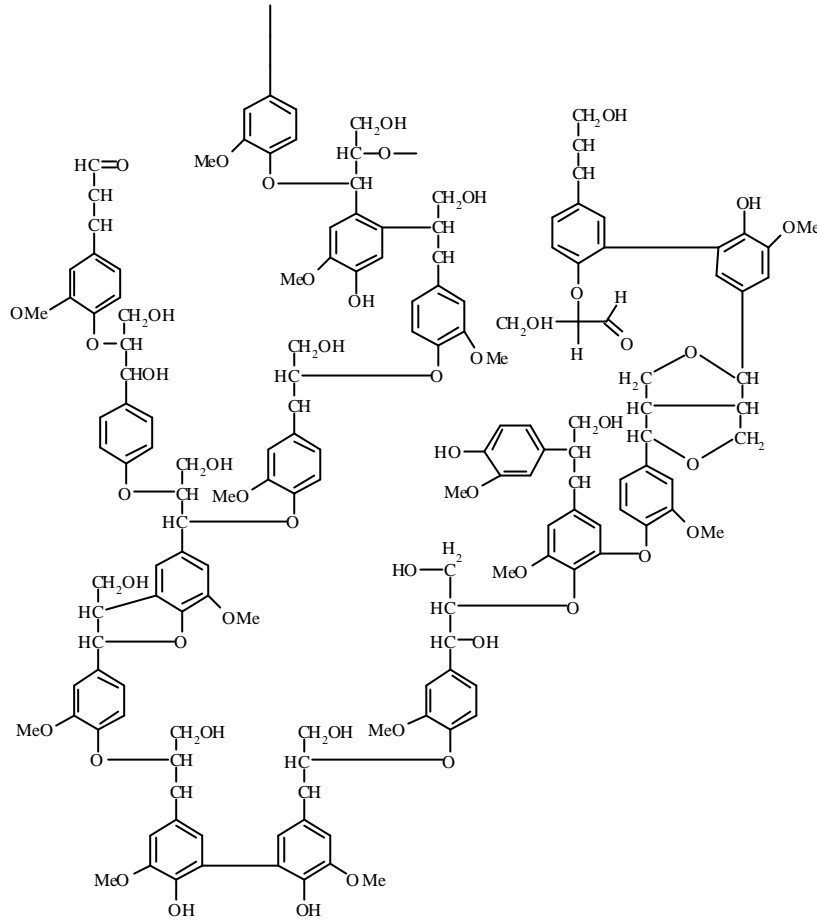
Lignin ön maddelerinin oranları botanik orijine bağlı olarak değişir. Normal iğne yapraklı ağaç odunu ligninleri genel olarak ‘guayasil ligninleri’ olarak isimlendirilir. Çünkü yapısal elemanlar öncelikle trans-koniferil alkolden türemekte, geri kalanlar çoğunlukla trans-p-kumaril alkolden oluşmaktadır. Bunun aksine yapraklı ağaç ligninleri genel olarak ‘guayasil-siringil ligninleri’ olarak isimlendirilir. Bunlar çoğunlukla çeşitli oranlarda (yaklaşık % 50 trans-koniferil alkol ve yaklaşık %50 trans-sinapil alkol) trans koniferil alkol ve trans-sinapil alkol tipte birimlerden oluşur. Otsu bitki ligninleri her ne kadar ilave olarak önemli miktarlarda trans-p-kumaril alkol ve bazı aromatik asit kalıntıları içerseler de “guayasil-siringil ligninleri” olarak isimlendirilir.

Ligninin yapı taşları eter bağları ve karbon-karbon bağları ile bağlıdır. Bu birimler arası bağlar arasında eter bağları yaygındır (üçte iki den fazlası eter bağı). Eter bağlarının içinde en belirgin olan bağı hem iğne yapraklılarda hem de yapraklı ağaçlarda β -O-4 bağıdır. Çoğunlukla gelişmiş spektroskopik metodlara bağlı olarak farklı tipteki bağların sıklığı hakkındaki bilgi son on yılda önemli ölçüde artmış ve yaygın ligninler için kesin bir şekilde kabul edilmiştir. Bu bağların özellikleri hakkında detaylı bilgi büyük teorik öneme sahiptir çünkü ligninin delignifikasyon gibi teknik proseslerdeki regresyonunun daha iyi anlaşılması için önemlidir.

İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunları ligninlerindeki bağı tipleri ve sıklıkları aşağıda Tablo 2-1’de özetlenmiştir (Gulichsen ve Paulapuro, 2000). Ladin lignininin kimyasal yapısı ise Şekil 2-6’da verilmiştir (Sjöberg 2003).

Tablo 2-1 Ligninde Bag Sikliklari

Bag türü	Bag	Oran (%)
Eter	β -O-4	40-60
	a-O-4	5-10
	?-O-4	< 5
	5-O-4	5-10
	?-O-a	< 5
	gliseraldehit	< 5
Karbon-Karbon	5-5	5-20
	β -5	5-10
	β - β	< 5
	β -1	< 5
	β -6	< 5
Ester	a-ester	< 5
	?-ester	< 5



Sekil 2-6 Ladin Lignini'nin Kimyasal Yapısı

2.1.2. Odunun Yan Bileşenleri

2.1.2.1. Ekstraktif Maddeler

Odun ekstraktifleri terimi odundan polar ve polar olmayan çözücüler ile ekstrakte edilebilecek çok sayıda farklı bileşimi kapsar. Dar anlamda ekstraktif maddeler organik çözücülerde çözünebilir bileşiklerdir. Fakat suda çözünen karbonhidratlar ve anorganik maddeler de ekstrakte edilebilir maddelere dahildir.

Organik çözücülerde çözünen kısmın iliman bölge ağaçlarında sadece yüzde birkaçtır. Fakat konsantrasyon ağacın belirli bölgelerinde yani dal diplerinde, öz odunda, köklerde, yara bölgelerinde çok daha fazla olabilir. Nispeten yüksek miktarda ekstraktif maddeler belirli tropik ve subtropik odunlarda bulunmaktadır.

İgne yapraklı ve yapraklı ağaç odunu ekstraktifleri arasında ve aynı zamanda ağaç türleri arasındaki ekstraktif maddeler arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Reçine asitleri sadece iğne yapraklı ağaç odunlarında oluşur ve bireysel reçine asitlerinin oranı ağaç türleri arasında farklıdır. Yağ asitleri bileşimi de, aynı zamanda, iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunları arasında ve bir dereceye kadar ağaç türleri arasında farklıdır.

Fakat coğrafi alan ve mevsime dayalı farklılıklar da bulunmaktadır. Örneğin soğuk iklimde yetişen ağaçlar daha çok dienoik ve trienoik yağ asitleri oluştururken, ılıman iklimdeki ağaçlar daha yüksek oranda doymuş ve monoenoik yağ asitlerine sahiptir. Sekerler ve nisasta kış aylarında yüksek seviyede olmalarıyla belirgin bir mevsimsel varyasyon gösterirler. Bununla birlikte lipofilik ekstraktifler önemli mevsimsel varyasyonlar göstermezler (Sjöström ve Alen 1999).

Ekstraktif madde bileşenleri çok sayıda farklı bileşikten oluşur. Ekstraktif madde bileşimi geniş bir değişim gösterir ve bu bileşenlerin bazıları önemli miktarlarda sadece birkaç tür veya cinsten bulunur. Bu nedenle odun, hücre çeperi bileşenlerinin oranları yerine ekstraktif maddelerin yapısı ve bileşimi ile daha iyi karakterize edilebilir.

Diğer yandan anatomik olarak ayrılması güç olan bazı ağaçların ekstraktif bileşimi bu ağaçların ayrılması için kullanılabilir.

Ekstraktif maddeler kabukta, yapraklarda, ibrelerde, budaklarda, sızıntılarda, çiçeklerde, meyvelerde ve tohumlarda vardır ve miktarları odununda bulunan ekstraktif maddelere göre çok daha fazladır (Browning, 1967). Ekstraktif maddeler odununda reçine kanalları ve özisini paransim hücrelerinde yoğunlaşmışlardır. Daha az miktarda ekstraktif maddeler orta lamel, hücreler arası kanallar ve traheid ve libriform lifleri hücre çeperlerinde bulunurlar (Fengel ve Wegener, 1984).

Ağaç gövdesinde radyal yönde ekstraktifler arasında büyük farklılıklar vardır. Çam öz odunlarında diri oduna göre çok daha fazla miktarda reçine asidi bulunmaktadır. Öz odun aynı zamanda diri oduna göre daha az trigliserit ve daha fazla serbest yağ asidine sahiptir. Sekerler, nisasta, fenil glikozitler ve belirli fenoller diri odunun dış kısmında yoğunlaşmıştır. Öz odun büyük bölümü fenolik karakterde olan belirli öz odun

bilesenlerine sahiptir. Ağaç gövdesinde aynı zamanda dikey farklılıklar da bulunmaktadır. Örneğin amlarda en yüksek reçine asidi miktarı toprağın hemen üstü ve altındaki öz odunda bulunmaktadır (Sjöström ve Alen 1999).

Birçok ağaç bakteri, mantar ve termitler için toksik veya itici özellikte olan ekstraktif maddeler içerir (Fengel ve Wegener, 1984). Bununla birlikte bitkilerin salgıladığı uçucu bileşiklerini, özellikle çiçekler ve meyveler ile beslenen böcekler olmak üzere, birçok böceğın konukçu seçiminde önemli bir faktör olduğu görülmüştür. Ekstraktifler aynı zamanda oduna renk ve koku verirler (Petrağis ve diğ., 2001).

Ekstraktif maddelerin bir kısmı reçine olarak adlandırılır. Reçine terimi belirli kimyasal bileşikleri karakterize etmek yerine bir fiziksel durumu belirtir. Reçine karşılıklı olarak kristallesmeyi engelleyen farklı bileşiklerin bir karışımı olarak görülmektedir. Yine de aşağıdaki bileşikler reçine bileşenleri olarak nitelendirilebilir:

Terpenler, lignanlar, stilbenler, flavanoidler ve diğeri aromatikler.

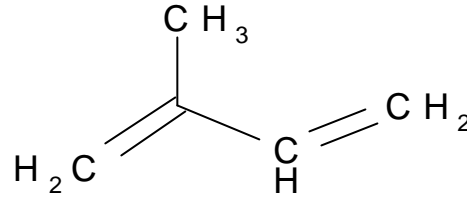
Bu maddelerin dışında ekstraktif maddeler içinde aşağıdaki diğeri organik bileşikler bulunur:

Yağlar, vakslar, yağ asitleri ve alkoller, steroidler, yüksek hidrokarbonlar (Fengel ve Wegener, 1984).

Terpenler ve Terpenoidler:

Terpenler ve türevleri bitkiler ve hayvanlar aleminde yaygın olan büyük bir bileşik grubudur. 4000 den fazla terpen izole edilmiş ve belirlenmiştir. ogu hoş kokulu, tatlı bitki ve baharatlar bu bileşiklere dahildir. Ayrıca oleoresinler ve diğeri bitki salgıları terpenler içerir.

Terpenlerin ortak kimyasal özelliği, bunların izopren birimi (2-metil-1,3 bütadien) bileşimidir. Şekil 2-7'de bir izopren birimi görülmektedir.



Sekil 2-7 Bir Izopren Birimi

Bir terpene bağlı izopren birimi sayısına göre terpenler çeşitli sınıflara ayrılır. Izopren birimi sayısına göre terpenlerin adlandırılması Tablo 2-2’de gösterilmektedir. Izopren birimleri izopren kuralına göre, yani baş kuyruk bağlanması kuralına göre bağlanır. Bir birimin kuyruğu, diğer birimin başına bağlanır. Bu kural 5 birime kadar çok siki uygulanır. Bununla birlikte bir çok triterpenin yapısı iki seski terpenin kuyruk-kuyruk bağlanmasıyla açıklanmaktadır.

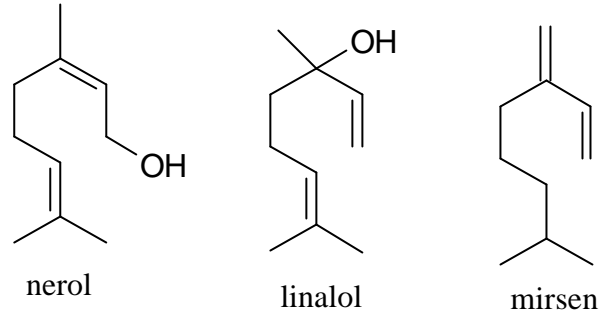
Tablo 2-2 Izopren Birimi Sayısına Göre Terpenler

İsim	Izopren Birimi Sayısı	Molekül Formülü
Hemiterpen	1	C ₅ H ₈
Monoterpen	2	C ₁₀ H ₁₆
Seskiterpen	3	C ₁₅ H ₂₄
Diterpen	4	C ₂₀ H ₃₂
Sesterterpen	5	C ₂₅ H ₄₀
Triterpen	6	C ₃₀ H ₄₈

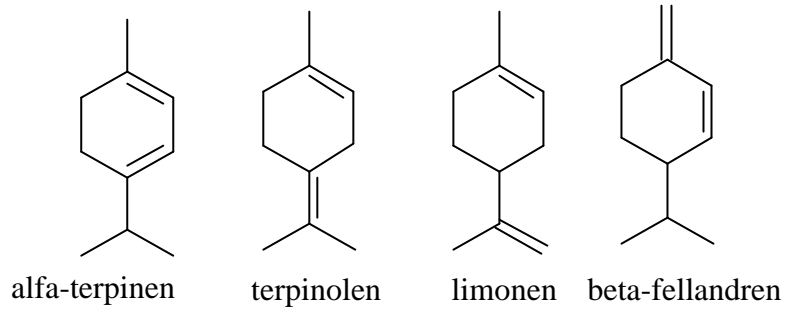
Genel olarak terpenler ve türevleri, bunların çoğu intramoleküler olarak bir veya daha fazla halka oluşturarak bağlandığı için, belirli bir semaya göre yazılır. Halka oluşumu çift bağlarda bir azalma ile sonuçlanır. Terpenler saf hidrokarbonlar iken, terpenoidler – OH, C=O, COOH gibi oksijenli fonksiyonel gruplar taşırlar.

İgne yapraklı ağaç odunu ekstraktifleri monoterpenlerden tri ve tetra terpenlere kadar, çok nadir bir sınıf olan sester terpenlerin dışında, tüm terpen sınıflarını içerir. Yapraklı ağaç odunlarında ise sadece yüksek terpenler bulunur, monoterpenler sadece birkaç tropik sert ağaçta bulunur (Fengel ve Wegener, 1984).

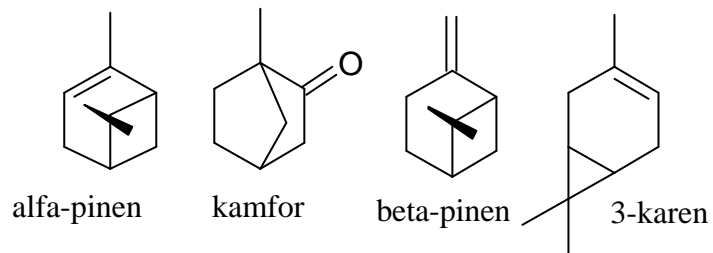
Monoterpenler açık halkali, tek halkali ve iki halkali bileşiklere ayrılabilir. Açık halkali monoterpen örnekleri Sekil 2-8'de gösterilmektedir. Tek halkali monoterpen örnekleri Sekil 2-9'da gösterilmektedir. İki halkali monoterpen örnekleri Sekil 2-10'de gösterilmektedir.



Sekil 2-8 Açık Halkali Monoterpenler



Sekil 2-9 Tek Halkali Monoterpenler

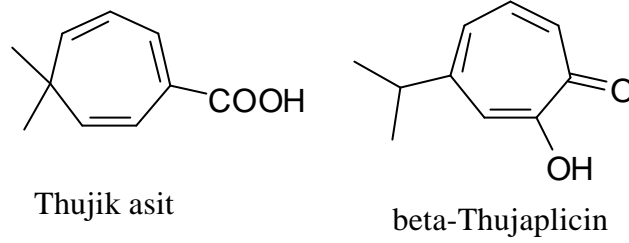


Sekil 2-10 İki Halkali Monoterpenler

Tüm bu tipler su buhari destilasyonu ile izole edilebilen iğne yapraklı ağaç odunu uçucu fraksiyonlarında bulunabilir. En önemli monoterpenler α -pinen, β -pinen ve limonendir. Bunlar tüm iğne yapraklı ağaç odunlarında belirgin bir biçimde bulunur.

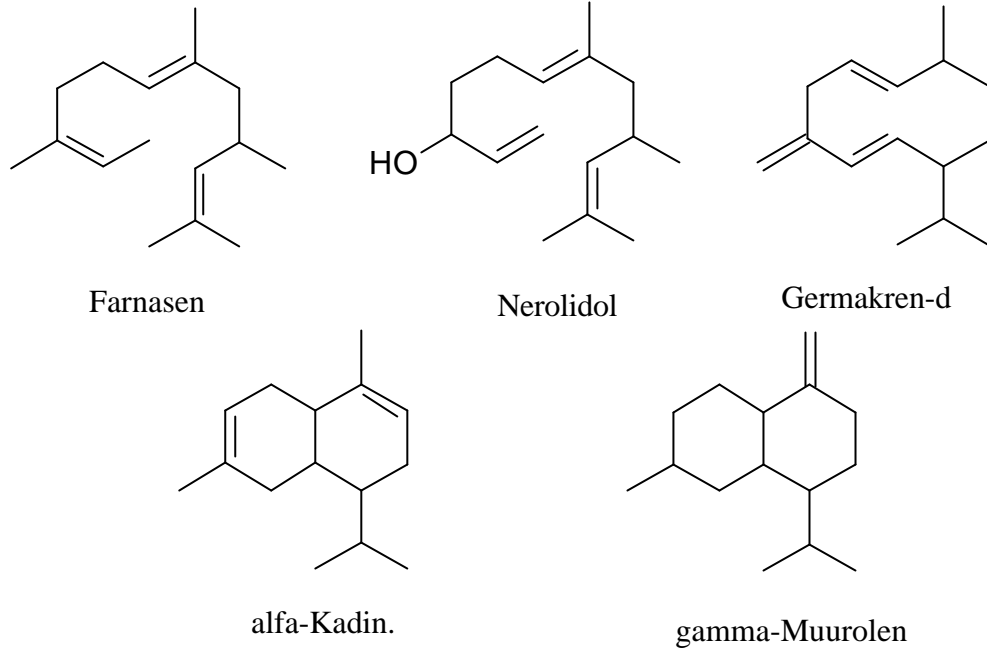
Terebentin bileşimi tür için karakteristik görünse de populasyonlar ve tek ağaçlar arası varyasyonlar hesaba katılmalıdır. Bileşim farklılığı, çevresel faktörler ile kalitime bağlanmaktadır.

Daha nadir olan monoterpenler tropolon türevleri olarak tanımlanabilecek 7 halkalı monoterpenlerdir. Bunlar Şekil 2-11'de gösterilmektedir. Thujik asit, thujaplicin ve thujaplicinol *Cupressus* familyası türlerinde bulunur. Açık zincirli citronellik asit *Thujopsis dolabrata* ve *Chamacyparis taiwansis* türlerinde bulunur. Bu asit, odunların termit direncinden sorumludur (Fengel ve Wegener, 1984).



Şekil 2-11 Monoterpenik Tropolon Türevleri

Uçucu iğne yapraklı ağaç odunları yağlarının diğer bileşenleri seski terpenlere ait bileşiklerdir. Tüm doğal kaynaklardan, terpenlerin en büyük alt sınıfını oluşturan en az 120 farklı tipte 2500'ün üzerinde seski terpen tespit edilmiştir (Obst, 1998). Bunların arasında açık halkalı farnesen ve nerolidol; tek halkalı germacrene; iki halkalı cadinen (cadinol) ve muurolen; ve daha komplike longifolen ve longicyclene bulunmaktadır. Bu bileşikler çam ve ladin türlerinde bulunur. *Pinus* ve *Pseudotsuga* türlerinde karyofilen, humulene, ve sibirene gibi ilave seski terpenler bulunmuştur (Fengel ve Wegener, 1984). Şekil 2-12'de örnek seski terpenler gösterilmektedir.



Sekil 2-12 Igne Yaprakli Ağaç Odunu Seski Terpenleri

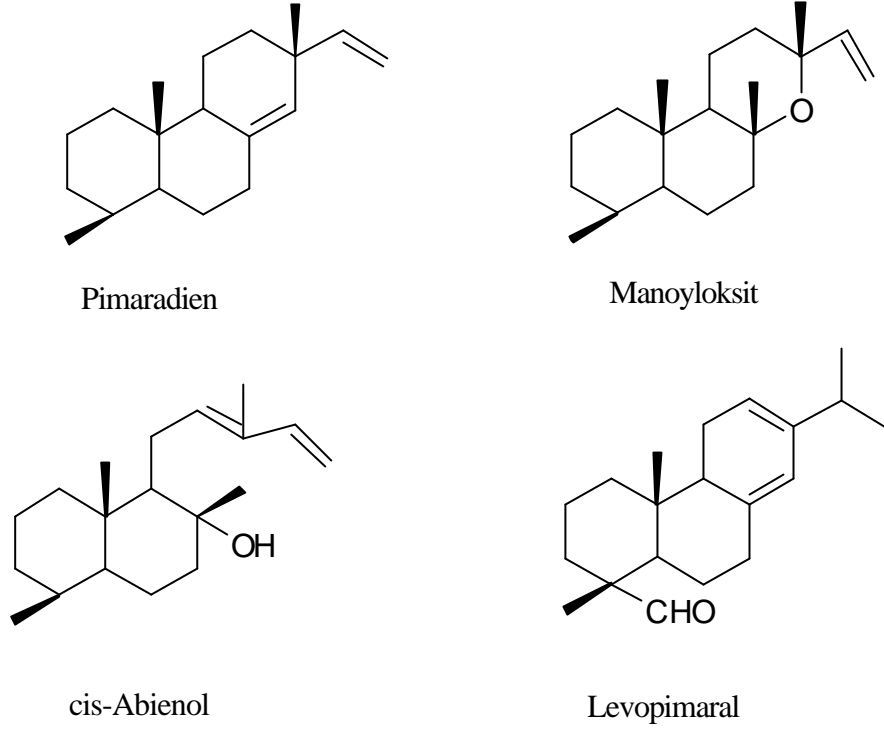
Seskiterpenik tropolon türevleri olarak adlandırılan nootkatin ve hidronootkatinol *Cupressus*, *Chamaecyparis* ve *Juniperus* türlerinden izole edilmiştir. *Thuja koraiensis*'ten farklı bir seski terpenoid olan occidenol belirlenmiştir. Igne yapraklı ağaç odunlarında seskiterpen miktarı monoterpen fraksiyonunun % 1-5'i kadardır (Fengel ve Wegener, 1984).

Igne yapraklı ağaç odunlarında nispeten yüksek oranda yağlar, yağ asitleri ve alkollerden ayrı olarak diterpenler ve diterpenoik asitler bulunur.

Nötral diterpenler aşağıdaki bileşenlerden oluşur:

- hidrokarbonlar (pimaradien)
- oksitler (manoyl oksit)
- alkoller (abienol, pimarinol, lariksol)
- aldehytler (levopimaral).

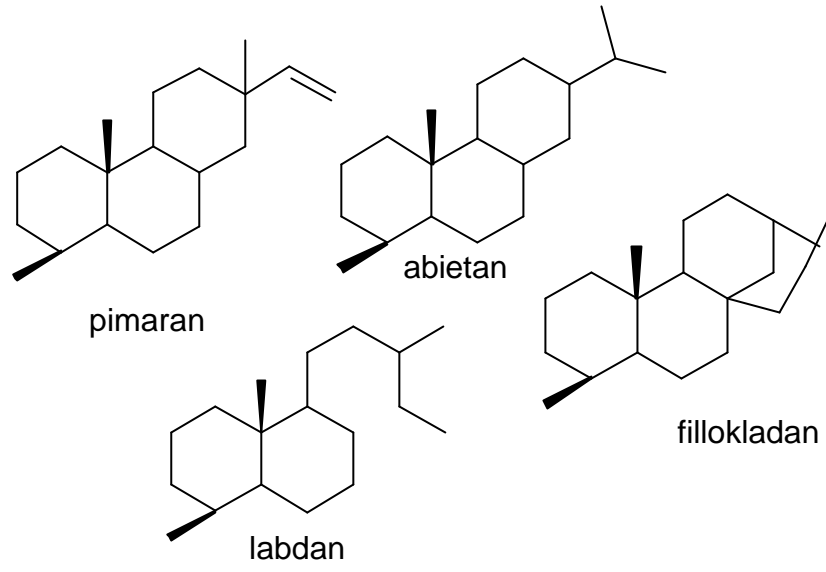
Nötral diterpen örnekleri Sekil 2-13'de gösterilmektedir.



Sekil 2-13 Nötral Diterpenler

Reçine asitleri (asidik diterpenler) çoğunlukla üç halkalı bileşiklerdir. İğne yapraklı ağaç odunu reçine asitleri pimarane, abietan, labdan ve fillokladan tipte reçine asitleridir.

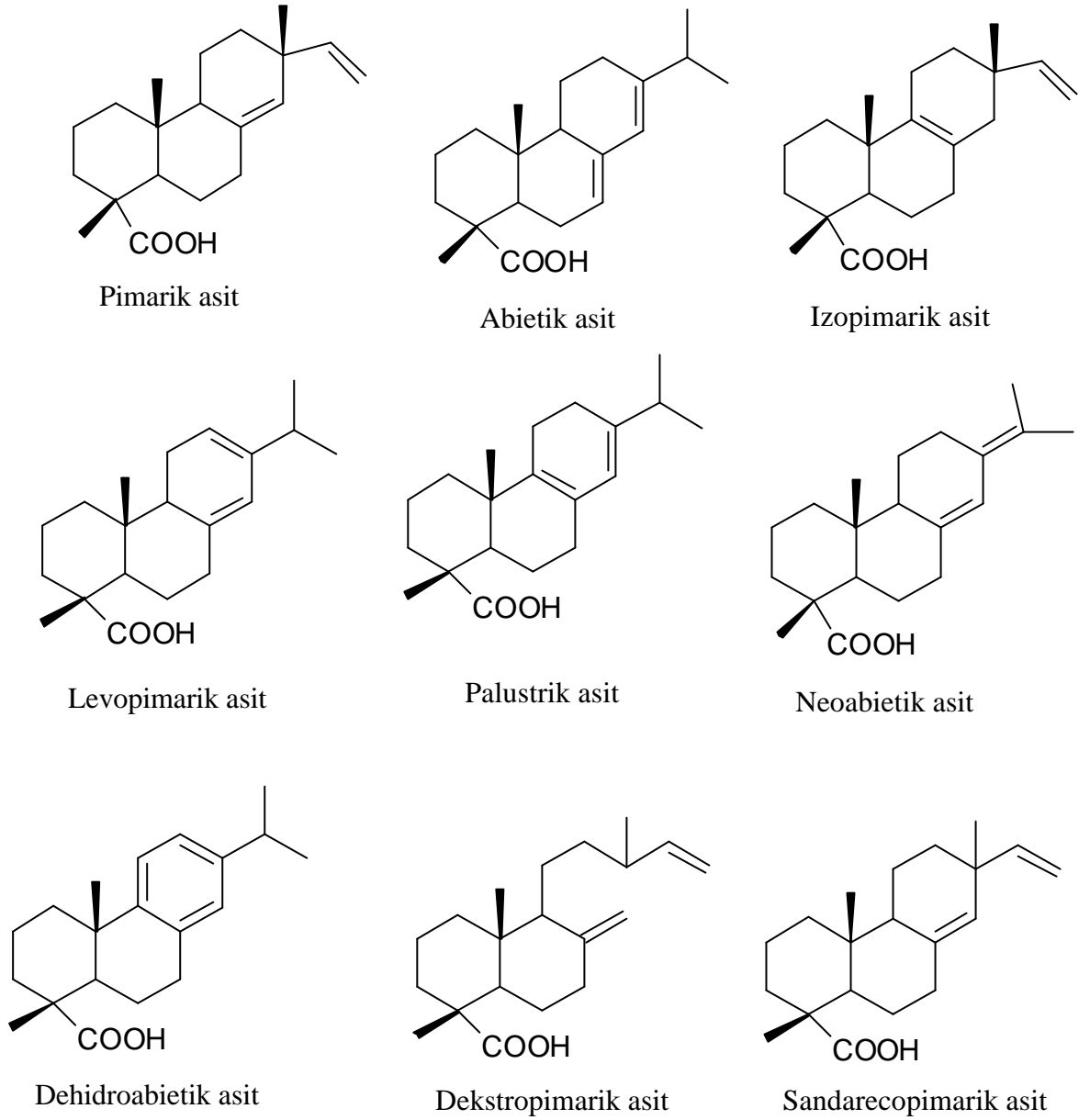
Pimaran tipte reçine asitlerinde C-13 karbonunda metil ve vinil grupları bulunurken, abietan tipteki asitlerde bu pozisyonda bir isopropil veya isoprenil grubu bulunmaktadır. Labdan tipteki reçine asitleri 3. halkanın açık olmasıyla, fillokladan tipte reçine asitleri de 3. halkadaki ilave izopren birimiyle diğer reçine asitlerinden ayrılır (Back ve Allen, 2000). Sekil 2-14'de reçine asidi tipleri gösterilmektedir.



Sekil 2-14 Reçine Asidi Tipleri

Çesitli çam türleri ve ladinde bunların toplam miktarı % 0,2-0,8 arasında (tam kuru ağırlığa göre) belirlenmiştir. Çamların öz odunlarında (*Pinus edulis*, *Pinus monophylla*, *Pinus quadrifolia*) reçine asidi miktarı %2,4-4,6 arasında belirlenmiştir.

Önemli reçine asitleri ise Sekil 2-15’de gösterilmektedir.



Sekil 2-15 Önemli Reçine Asitleri

Belirli iğne yapraklı ağaç odunlarında bazı daha nadir diterpenoidler izole edilmistir.

Bunlardan bazilari asagida belirtilmektedir:

- *Pinus lambertiana*'dan lambertianik asit
- *Taxus baccata*'dan taxusin
- *Pinus monticola*'dan anticopalik asit
- *Pinus strobus* kabuktan ve *Pinus quadrifolia*'dan strobik asit
- Ardiçlarda communic asit

Aynı zamanda fenolik halkalar içeren ferruginol ve podokarpik asit gibi diterpenler de bulunmaktadır. Ferruginol *Cryptomeria japonica*'nin özodunu ekstraktiflerinin bir bileşenidir. Podokarpik asit bazı Podocarpaceae odunlarının fungusitik bileşenidir.

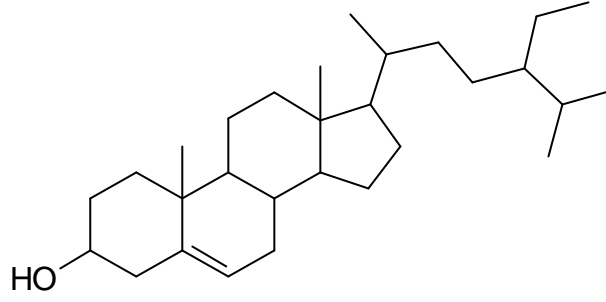
Reçine asitlerinin küçük bir bölümü metil esterleri formunda bulunur.

Üç halkalı sistem, açıkça, diterpenlerin ve benzer bileşiklerin fosil odunlarda, toprak ve amberde mevcut olduğunun bulunduğu çalışmalarda görüldüğü gibi çok dayanıklıdır.

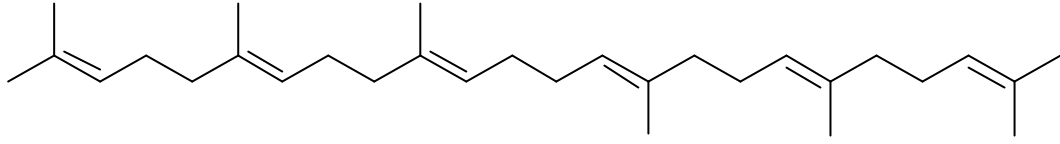
Sester terpenler 1965 ten önce bilinmiyordu. Bunlar böcek koruyucu vakslardan, mantar kaynaklardan ve deniz süngerlerinden izole edilmiştir. Fakat yüksek bitkilerden izole edilememiştir (Fengel ve Wegener, 1984).

İgne yapraklı ağaç odunları ekstraktiflerinde aynı zamanda triterpenler de belirlenebilir. Bunların çoğu bir sterane yapısına sahiptir ve steroidlere dahil edilmelidir. Açık zincirli squalen halkalı triterpenler için ön maddedir ve konifer odunlarında çok küçük miktarlarda bulunabilir. İgne yapraklı ağaçlarda bulunan diğer triterpen 5 halkadan oluşan serratenediol dur. İgne yapraklı ağaç odunlarında bulunan steroid grubunun ana bileşeni β -sitosterol dur. Daha az miktardaki diğer bileşikler campesterol, sitostanol, sikloarthenol ve citrostadienol dur. İgne yapraklı ağaç odunu triterpenleri Şekil 2-16'da gösterilmektedir.

Triterpenollerin ve sterollerin çoğu yağ asitleri ile esterleşmiştir. (Fengel ve Wegener, 1984).



beta-Sitosterol



Squalen

Sekil 2-16 Igne Yaprakli Ağa Odunu Triterpenleri

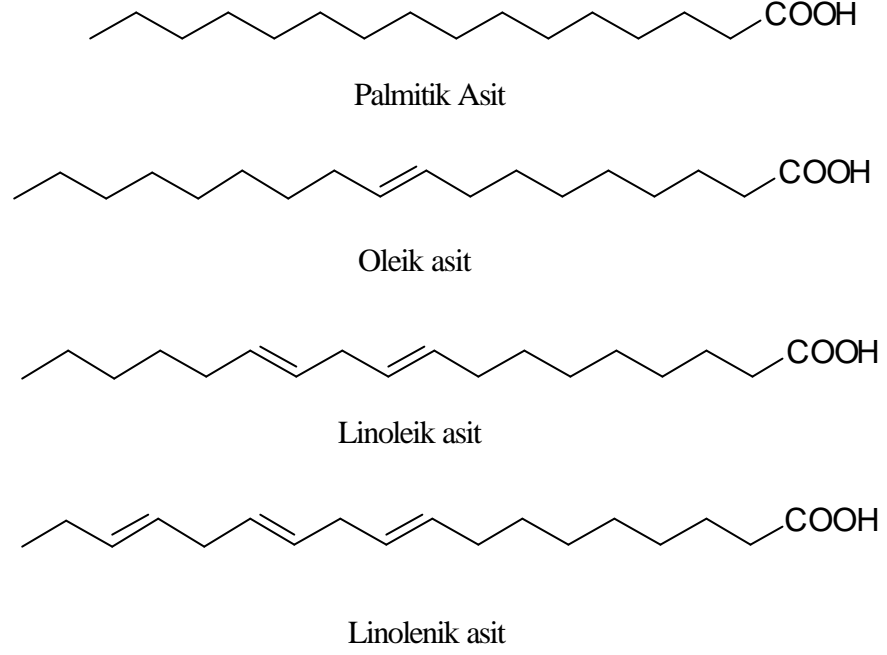
Yaglar, Vakslar ve Bunlarin Bilesenleri:

Yaglar yüksek karbonik asitlerin (yag asitleri) gliserol ile esterleri olarak; vakslar ise yag asitlerinin yüksek alkoller ile esterleri olarak tanimlanmaktadır. Yaglar ve vakslar odundan organik çözücüler ile (dietyl eter, petrol eteri, aseton) ekstrakte edilebilir. Yag miktarı odunda tam kuru ağırlığa oranla % 0,3-0,4 oranında; vaks miktarı ise % 0,08-% 0,09 oranında *Picea abies* ve *Pinus sylvestris*'te belirlenmiştir (Fengel ve Wegener, 1984).

Yaglar ve vakslardan baska serbest yag asitleri ve alkoller de ekstraktif maddelerin bilesenleridir. Yine de odun ekstraktiflerinde bulunan çogu yag asidi kombine olmuştur. Gliserol ile esterleşme yaygındır. Gliseritler arasında trigliseritler, mono ve digliseritler ile karşılaştırıldığında baskındır. Serbest yag asidi yüzdesi öz odunda diri oduna göre önemli ölçüde yüksektir.

Çesitli igne yaprakli ağaç odunlarında 20 den fazla yag asidi tespit edilmiştir. Genel olarak bunlar doymus monoenic, dienic ve trienik asitlerdir, 16-22 karbon atomu içerirler, fakat aynı zamanda düşük asitler (C_{10} - C_{14}), yüksek asitler (C_{24} - C_{30}) ve tetraenic olanlar tespit edilmiştir. Çesitli koniferlerin toplam yag asidi bilesenleri

karsilastirildiginda bunlarin büyük bölümünün oleic, linoleic ve pinolenic asitten olustugu görülür. Palmitik (C₁₈), Stearik (C₁₈), 14-metil heksadecanoic (C₁₇) ve 5,11,14-eicosatrienic asit daha az miktarda belirlenmistir. *Pseudotsuga menziesii*'nin yag asidi fraksiyonunda nispeten yüksek miktarda triacontatrienoik asit bulunmustur. Yag asitleri Sekil 2-17'de gösterilmektedir.



Sekil 2-17 Yag Asitleri

Serbest durumda veya yaglarla kombine olmus alkoller 16-28 karbon atomlu doymus düz zincirli bilesiklerdir. *Picea abies* ve *Pinus sylvestris*'te tespit edilen alkoller 1-docosanol ve 1 tetracosanol dir.

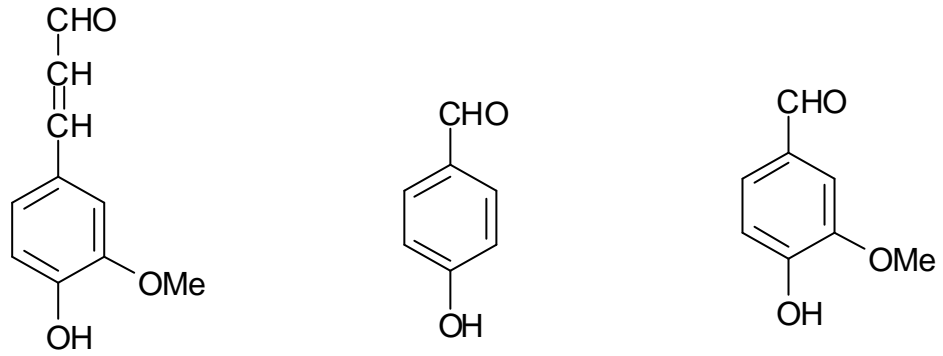
Sariçam ve Ladin odunlarında % 0,3-0,4 oranında yag asitleri, % 0,08-0,09 oranında da vaksler izole edilmistir.Odunda yaglar ve vaksler disinda yag asitleri ve alkoller de bulunmaktadir. Serbest yag asitleri, öz odunda diri oduna oranla daha fazla bulunmaktadir. Çesitli igne yaprakli agaç odunlarında 20'den fazla yag asidi belirlenmistir. Bunlar genelde doymus ve doymamis 16-22 C'lu asitlerdir. Fakat bunlarin yaninda daha düşük (C₁₀ – C₁₄) veya daha yüksek (C₂₄ – C₃₀) yag asitlerine de rastlanmistir.

Fenolik Bilesikler:

Odun ekstraktifleri aynı zamanda çok sayıda çeşitli fenolik bilesikler de içerir. Bu bilesiklerin bazıları lignin biyosentezinin kalıntıları ve yan ürünleridir (Fengel ve Wegener, 1984).

Basit Fenoller: Ladin ekstraktiflerinden izole edilebilen basit fenoller arasında vanilin, p-hidroksibenzaldehit, koniferil aldehit, guaicylgiserol, p-etilfenol ile birlikte koniferin ve siringindir. Bu basit fenollerin bazıları aynı zamanda *Tsuga heterophylla* ve güney çamlarında da bulunur. Ladin odununun süperkritik gaz ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktiflerin fraksiyonlandırılması ile guaiakol, eugenol, isoeugenol, kresoller ve diğer baska fenoller elde edilebilir. Fakat bu süreçte uygulanan yüksek sıcaklıklar nedeniyle bu bilesikler büyük ihtimalle bir başlangıç lignin degradasyonundan türer. Basit fenoller Şekil 2-18'de gösterilmektedir.

Pinus resinosa ve *Pinus radiata* öz odununda eser miktarda quinol ve hidroquinon varlığı kanıtlanmıştır (Fengel ve Wegener, 1984).



Koniferil aldehit

p-hidroksi benzaldehit

Vanilin

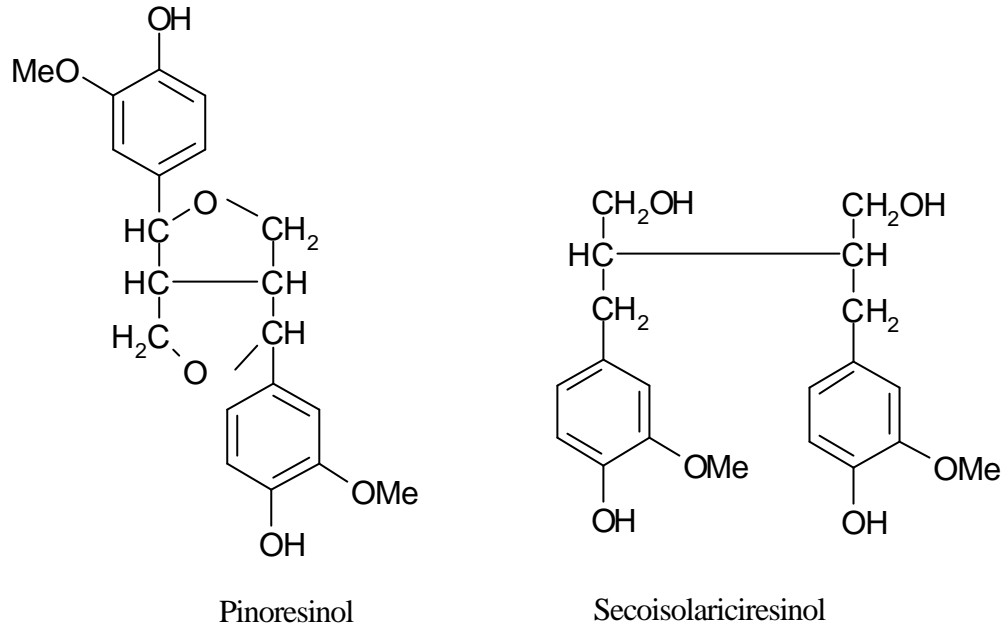
Şekil 2-18 Basit Fenoller

Lignanlar: İkinci grup fenolik bilesikler farklı bağlanmış iki fenil propan biriminden oluşan bilesikler olan lignanlardır. Bu bilesiklerin bazıları lignin molekülünde de bulunan dimerik yapılar gösterir. Lignanlar Şekil 2-19'da gösterilmektedir.

Picea, *Pinus*, *Larix*, *Abies* ve *Tsuga* türleri ekstraktlarında tespit edilen lignanların çoğu pinoresinol, lariciresinol, matairesinol, conidendrin, ve liovil gibi tetrahidrofuran

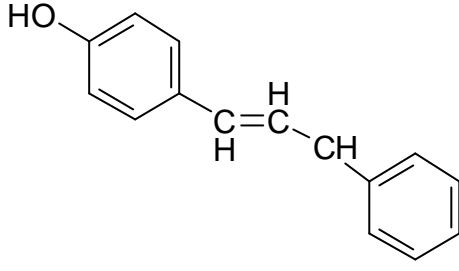
halkası içerir. Fakat iki birim arasında basit β - β bağları (secoisolariciresinol) ve 6-halkalar (isolariciresinol, conidendrin, plicatin) de bulunmaktadır.

Çesitli çalışmalar göstermiştir ki lignanlar tipik öz odun bileşenleridir. Bunların diri odundaki miktarı düşük veya ihmal edilebilir düzeydedir. Lignan birimlerinin yeri ve doğası bunların biyosentezinin büyük ihtimalle öz odun çevresinde yarı kenarlı geçitlerin bulunduğu yerlerde yer aldığını gösterir. (Fengel ve Wegener, 1984).

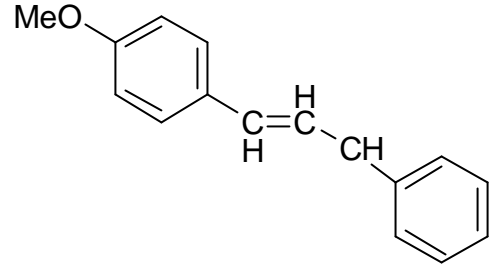


Sekil 2-19 Lignanlar

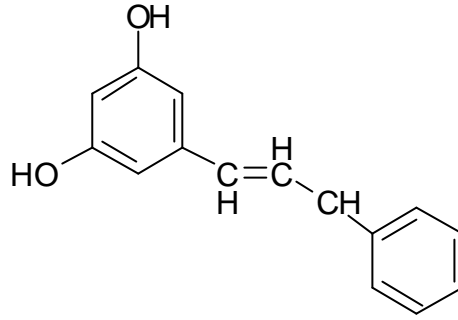
Stilbenler: Aromatik bileşiklerde diğer bir grup stilbenlerdir. Bunların üyeleri özellikle çamların özodunlarında bulunmaktadır. Bu bileşikler çoğunlukla 4-hidroksistilben, 4-metoksi stilben ve pinosylvin dir (Fengel ve Wegener, 1984). Stilbenler Sekil 2-20'de gösterilmektedir.



4-hidroksi stilben



4-metoksi stilben



Pinosilvin

Sekil 2-20 Stilbenler

Flavanoidler: Çeşitli bitki ekstraktiflerinin büyük bir grubu flavanoidler şeklinde özetlenir. Bunlar flavonlar, flavanonlar, isoflavanlar gibi alt grupları kapsar. İğne yapraklı ağaç odunlarında krisin, taksifolin, pinosembrin ve pinobanksin gibi bir çok flavanoid belirlenmiştir. Ağaçlar içinde konsantrasyon özden uzaklık arttıkça artmaktadır, en yüksek değer öz odun-dirli odun sınırına yakın bir yerde bulunmuştur. Ladin odunundan elde edilen basit fenolik bileşikler arasında vanilin, p-hidroksi benzaldehit, koniferil aldehit, guayasil gliserol gibi bileşikler bulunmaktadır.

Flobafenler: Katesin aynı zamanda kondanse tanenlerin veya flobafenlerin de yapısal bileşenidir. Çeşitli koniferlerin özodunlarından ekstrakte edilen flobafenler %0,2-0,6 kadardır. Bu ekstraktifler bununla birlikte önemli miktarda ligninin varlığı ile açıklanabilecek yüksek bir metoksil oranı gösterirler (Fengel ve Wegener, 1984).

Çesitli bileşikler: Igne yapraklı ağaç odunları ekstraktiflerinde terpenlerden başka özellikle n-alkanlar olmak üzere diğer hidrokarbonlar da bulunabilir. *Picea abies* ve *Pinus sylvestris*'in petrol eteri çözeltilerinde %0,2-0,6 oranında doymuş hidrokarbonlar tespit edilmiştir. *Pinus jeffreyi* uçucu ekstraktifleri n-pentan ve n-nonane'a ilaveten % 10 n-heptan içerir.

Pinus radiata ile yapılan çalışmalar diri odunda eten üretimini kanıtlamıştır. Eten türevleri *Chamaecyparis pisifera* odununda bulunmuştur. Chamaecynone ve isochanaecynone'nin bu odunun termit itici davranışından sorumlu olduğu görülmektedir.

Su ve aseton su ekstraktları aynı zamanda suda çözünür polyozların yanında mono ve disakkaritler içerir. Sekerlerin büyük bölümü glukoz, fruktoz, ve sukrozdur. *Picea abies*'te bunların miktarı yaklaşık 3-4 mg/g kuru odundur. Dietrichs (1964) basit sekerlerin en yüksek konsantrasyonunu floemde ve floem ksilem sınırında olduğunu ve diri odun-özodun sınırına doğru seker miktarında ani bir azalma olduğunu bulmuştur.

Odundaki protein miktarı odunu tahrip eden organizmaların gelişimini etkiler, bu nedenle belirli bir öneme sahiptir. Igne yapraklı ağaç odunları % 0,2-0,8 lik bir protein miktarına sahiptir. Proteinlerin gövde enine kesitlerindeki dağılımları sekerlerin dağılımlarına benzer, bununla birlikte, öz odun % 0,2-0,4 protein içerir. *Pinus sylvestris*'in proteinleri 16 aminoasitten oluşur. Diğer üniversal amino asitler (aspargin, glutamin, triptopan ve sistein) bulunmamaktadır. Odunun yaşlanması ile birlikte protein miktarı azalır, fakat 300 yıl sonra bile proteinler önemli miktarlarda tespit edilebilir.

2.1.2.2. Anorganik Maddeler

Odunun anorganik bileşenleri tamamen odunun yakılmasıyla elde edilen külde bulunur. Mineral bileşen yüzdesi düşük olmasına rağmen (İlman bölge ağaç odunlarında % 0,1-1 arasında, tropikal ve yarı tropikal bölge odunlarında % 5'e kadar) bir çok bileşen ağacın gelişmesi için gereklidir.

Mineral miktarı ve bileşiminin çevre koşulları (mevkii, iklim v.s.) ve ağaçtaki bulunus yerine belirli bağımlılığı bulunmaktadır.

Anorganik bileşiklerin ağaçta dağılımları, giderek azalan bir şekilde su sırası izlemektedir; yapraklar, iğreler, kabuk, küçük ince kökler, küçük ince dallar, büyük kökler, dallar, ağaç gövdesi odunu (Fengel ve Wegener, 1984).

Odun külünün önemli bileşikleri arasında Ca, Mg, K, Na bileşikleri yer almaktadır. İliman zonlarda yetişen ağaç odunlarına ait kül analizi sonuçları aşağıdaki değerler civarındadır.

- CaO = % 50
- K₂O = % 10-30
- MgO = % 5-10
- Na₂O = % 10

Bu değerler toplam kül miktarına oranla verilmiştir. Yukarıdaki değerlere göre daha az konsantrasyonlar içinde Mn, Fe, Cu, P bulunmaktadır. Daha da az konsantrasyonlarda ise pek çok elementin odunda bulunduğu görülmektedir.

Bunlardan daha başka elementler daha az konsantrasyonlarda teşhis edilebilmektedir. Örneğin Wazny (1964)'deki çalışmasında odunda su elementlerinin varlığını bildirmektedir; Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Ba, Pb. En yüksek miktarda Mn, *Abies alba*'da (Orta Avrupa Göknarı) % $4,6 \times 10^{-2}$ ve *Pinus nigra*'da % $1,9 \times 10^{-2}$ ile bulunmaktadır. En düşük değerler ise Molibden için *Pseudotsuga douglasia*'da % $1,3 \times 10^{-6}$ ve Gümüş için % $1,2 \times 10^{-6}$ ile *Picea abies*'de elde edilmiştir.

Kül miktarı genel olarak; yapraklı ağaçların odunlarında iğne yapraklı ağaçlara oranla, diri odunda öz oduna kıyasla ve ilkbahar odununda yaz odununa oranla daha fazla miktarlarda bulunmaktadır.

2.2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.2.1. Çam Kese Böceği (*Thaumetopoea pityocampa*) İle Mücadele Çalışmaları

2.2.1.1. Türkiyede Yapılan Çalışmalar

Acatay (1953) tarafından yapılan çalışmada çam kese böceği hakkında araştırmalar ve adalardaki mücadelesi bildirilmektedir.

Malazgirt (1966) tarafından yapılan çalışmada çam kese böceğinin parazit ve yırtıcıları araştırılmıştır.

Yelekci ve diğ. (1981) tarafından yapılan çalışmada tesbih ağacı (*Melia azedarach*) meyva ekstraktlarının çam keseböceği üzerine etkileri araştırılmıştır.

Çanakçıoğlu ve Mol (1998) tarafından yapılan çalışmada Çam kese böceğinin Türkiye’de bugüne kadar *P. brutia*, *P. nigra*, *P. silvestris*, *P. pinea*, *P. halepensis*, ve *Cedrus libani* ve ardıçlar üzerinde tespit edildiği ve zararlinin ortamda yeterli gıda bulamaması durumunda çeşitli maki bitkilerine arız olsa da bu bitkilerin iyi birer gıda kaynağı olmaması nedeniyle tırtılların çoğu kez öldüğü ifade edilmiştir.

Avcı (2000) tarafından yapılan çalışmada Türkiye’nin farklı bölgelerinde *T. pityocampa* (Den. and Schiff.) (Lep.: *Thaumetopoeidae*)’nin yumurta koçanlarının yapısı, parazitlenme ve yumurta bırakma davranışları araştırılmıştır.

Kanat (2002) tarafından yapılan çalışmada Kahramanmaraş kızılçam ormanlarında çam kese böceği’ne karşı biyolojik mücadele de *Calosoma sycophanta*’nin kullanılması araştırılmıştır.

Akkuzu ve Selmi (2002) tarafından yapılan çalışmada *T. pityocampa*’ya karşı mikrobiyal savaş yöntemleri kullanımı araştırılmıştır.

Kanat ve Alma (2004) tarafından yapılan çalışmada *T. pityocampa* larvalarına karşı çeşitli bitkilerden elde edilen uçucu yağların insektisid etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada larvalara karşı en etkili uçucu yağın, su buharı ile destile edilmiş odun terebentini olduğu bulunmuştur.

2.2.1.2. Türkiye Disinda Yapilan Çalismalar

Demolin (1969) tarafından yapılan çalismada *T. pityocampa* erginlerinin davranislari ve yayilislari arastirilmistir.

Avtzis. ve Klimetzek (1986) tarafından yapılan çalismada *T. pityocampa*'nin gida tüketimine bagli olarak gelisimi arastirilmistir.

Schopf. ve Avtzis (1987) tarafından yapılan çalismada bes çam türü ibre bileşenlerinin *T. pityocampa*'ya karsi yatkınlıkta önemi arastirilmistir.

Breuer ve Devkota. (1990) tarafından yapılan çalismada *T. pityocampa*'nin *Melia azedarach* L. (*Meliaceae*) ekstraktlari ile kontrol edilmesi arastirilmistir.

Devkota ve Schmidt (1990) tarafından yapılan arastirmada Yunanistan'da, farklı konukçu bitkiler kullanılarak laboratuvar kosullari altında *T. pityocampa*'nin larva gelisimi arastirilmistir.

Tiberi ve dig. (1999) tarafından yapılan çalismada *Pinus spp.* ibrelerindeki monoterpen bileşiminin çam keseböceğinin konukçu seçimindeki rolü arastirilmistir. Bu çalismada çam kese böceğinin disilerinin en az tercih ettigi tür olan *P. pinea*'nin ibrelerinden ekstrakte edilen en yaygın monoterpenin limonen olduğu, suyla karistirilip diger çam türleri ibrelerine püskürtülen limonenin bu çamlarda böcege karsi yeterli koruma sagladigi ve çamlar tarafından dogal olarak üretilmeyen R-limonen enantiomerinin böcege karsi en etkili itici madde olduğu ortaya konmustur.

Hodar ve dig. (2002) tarafından yapılan çalismada üç çam türündeki gida kalitesine bagli olarak çam kese böcegi keleşinin konukçu kullanimi ve larvanin hayatta kalmasi arastirilmistir. Bu çalismada en düşük kese sayisinin sahil çamında olduğu, larva gelisiminin son asamalarındaki larvalarin üç çam türünde de beslenebildigi, bununla birlikte larva gelisiminin ilk asamasiındaki larvalarin sarıçam ve karaçamda gelistigi fakat sahil çamında öldüğü ortaya çıkmistir. Sonuç olarak sahil çamındaki yumurta bırakiminin bir yumurta bırakma hatasi olduğu ve keleşlerin farklı çam

türlerinde yumurta bırakırken seçici olmadığı ifade edilmiştir. Ayrıca ibrelerin kimyasal analizi sonucunda larvaların hayattta kalmasındaki farklılıktan büyük ölçüde azot miktarının sorumlu olduğu ortaya konmuştur.

Hodar ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada, iklimsel ısınma ile çam kese böceğinin kalinti Akdeniz sarıçamları için yeni bir tehdit oluşturduğu, eğer sıcaklıkları artmaya devam ederse, böceğin, çamın zayıf üreme kapasitesini daha da düşürerek, bu kalinti çamlarda tehlikeli bir etkiye sahip olacağı ifade edilmiştir.

Perez-Contreras ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada *T. pityocampa*'nin büyük gruplar halinde yaşamasının larva gelişimini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur.

Zhang ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada dişi *T. pityocampa* ların konukçu uçucu maddelerine karşı elektrofizyolojik tepkileri araştırılmış, *P. sylvestris* 'teki aktif ve inaktif terpenlerin konukçu seçimindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada en yaygın ve ana monoterenler α -pinen, 3-karen ve β -pinen'in antenal olarak inaktif olduğu, dişi antenin kuvvetli olarak sadece 4 minör bileşeni mirsen, β -felandren, trans- β -osimen ve terpinolene cevap verdiği ortaya konmuştur.

Hodar ve Zamora. (2004) tarafından yapılan çalışmada çam kese böceğinin yaklaşık 1500 m ye kadar yüksekliklerdeki çamlar ile beslendiği, iklimsel ısınma ile birlikte bu yükseklik sınırının arttığı ve böceğin kalinti sarıçamlara atak yapacağı ifade edilmiştir.

2.2.2. Çam Türleri Ekstraktif Maddeleri ve Ekstraktif Madde Böcek Etkilesimi Araştırmaları

Rafii ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada Batı Avrupa'daki 9 bölgeden 41 *P. nigra* popülasyonundaki ibre mono ve seski terpenleri incelenmiştir. Toplam 39 terpenoid tespit edilmiş, dominant monoteren olarak α -pinen, dominant seski terpen olarak da germakren-d bulunmuştur.

Sadof ve Grant (1997) tarafından yapılan arastirmada *Dioryctria zimmermani*' ye dayanikli *P. sylvestris* varyetelerinde limonen oraninin nispeten daha yüksek oranda oldugu bulunmustur.

Tomlin ve dig. (2000) tarafından yapılan bir çalismada *Pissoides strobi*'ye karsi dayanikli ve dayanikli olmayan *Picea glauca*' larin travmatik reçinesindeki uçucu terpenler ve reçine asitleri uyarilmis *Pissoides strobi* zararindan sonra analiz edilmistir.

Ibrahim ve dig. (2001) tarafından yapılan arastirmada monoterpen limonenin itici ve böcek öldürtücü özellikler gösterdigi, bu maddenin bitki esasli dogal bir ürün olarak organik tarimda zararli kontrolunde kullanilabilecegi ifade edilmistir.

Rezzi ve dig. (2001) tarafından yapılan bir çalismada *Pinus nigra subsp laricio* ibreleri uçucu yağları bilesimi GC ve ¹³C-NMR ile incelenmistir. Ana bilesenler olarak a-Pinen, manoyl oksit, germakren-d, mirsen, β-karyofilen ve limonen bulunmustur.

Fäldt ve dig. (2001) tarafından yapılan bir çalismada *P. sylvestris*, *P.yunanensis*, *P. armandii*, *P tropicalis*, *P. cubensis* ve *P. caribea* odunlarindaki 23 monoterpen bilesimi karsilastirilmistir.

Petrakis ve dig. (2001) tarafından yapılan çalismada *P. attenuata*, *P. heldreichii*, *P. peuce*, *P. pinaster* *P. radiata* ibrelerindeki uçucu maddelerin kimyasal bilesimi (GC-MS) ile incelenmistir. Tespit edilen 43 bilesik içinde baslica monoterpenlerin a-pinen ve limonen, seski terpenlerin germakren-d ve β-caryofilen oldugu bulunmustur.

Mita ve dig. (2002) tarafından yapılan arastirmada *Marchalina hellenica* bulasmis ve bulasmamis *P. pinea* ve *P. halepensis*'in uçucu terpenoidlerindeki mevsimsel degisiklik GC ve GC-MS analizleri ile incelenmistir. Yüksek miktarda limonen içeren *P. pinea*'nin tirtila karsi daha dayanikli oldugu görülmüştür.

Uçar ve Balaban (2002) tarafından yapılan çalismada dogu Trakya'da dogal olarak yetisen *Pinus nigra var. pallasiana* odunu ekstraktifleri GC-MS ile analiz edilmistir.

Anadolu karaçami ile karsilastirildiginda Trakya'daki odunda daha yüksek miktarda reçine asidi bulunurken daha düşük miktarda sterol bulunmustur.

Macchioni ve dig. (2003) tarafından yapilan arastirmada *P. pinea*, *P. halepensis*, *P. pinaster*, ve *P. nigra*'nin ibre, dal ve disi kozalak uçucu yağları bileşimi analiz edilmiştir. *Pinus pinea*'da bu üç kısımdaki uçucu yağların ana bileşeni limonen, *P. halepensis*'te α -pinen ve mirsen, *P. pinaster*'de α -pinen ve β -pinen, *P. nigra*'da ise α -pinen olarak bulunmustur.

Uçar ve Balaban (2004) tarafından yapılan çalışmada Anadolu karaçami *P. nigra* subsp. *pallasiana*'nin iki varyetesi *var. pallasiana* ve *var. pyramidata*'nin uçucu ibre ekstraktları GC-MS ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada *pallasiana* varyetesinde β -pinen oranı daha yüksek bulunurken, *pyramidata* varyetesinde germakren-d ve kadinen isomerleri daha yüksek oranda bulunmustur.

2.2.3. Karaçam ve Sariçam Odunlarında Asil Bileşen Arastirmalari

Fengel ve Wegener (1984) tarafından yapılan çalışmada, Markowic ve dig. (1966)'ne atfen, *P. nigra* Arnold. *var. gotschensis*'te % 49,5 selüloz, % 11,0 pentozan, % 27,2 lignin tespit edildiği ifade edilmiştir.

Fengel ve Wegener (1984) tarafından yapılan çalışmada, Kollmann ve Fengel, 1965'e atfen, *P. sylvestris*'te %74,3 holoselüloz, %52,2 selüloz, %13,5 polyoz, %8,2 pentozan, %26,3 lignin bulunduğu belirtilmektedir.

Uçar ve Balaban (2003) tarafından yapılan %77'lik sülfirik asit ile kantitatif sakkarifikasyon çalışmasında *Pinus nigra* odunundaki polisakkaritlerin hidroliz ürünleri %0,3 sellobiyoz, %49,2 glukoz, %5,0 ksiloz, %2,3 galaktoz, %3,0 arabinoz ve %14,7 mannoz olarak tespit edilmiştir.

2.3. KARAÇAM VE SARIÇAM TÜRLERİNİN ÖZELLİKLERİ

2.3.1. Botanik Özellikleri

A) *Pinus nigra*, Arnold: (Karaçam)

Boylu birinci sınıf orman ağaçlarındandır. Yaşlı gövdesi derin çatlaklı, kalın ve esmer kabukları vardır. Sariçama göre daha kalın dallıdır. Bol reçineli olan tomurcukları büyük, silindirik ve uçları sivridir; tomurcuk pullarının kenarları kirpiklidir.

4-18 cm uzunluğundaki iğne yapraklar koyu yeşil ve serttir, sürgün uçlarında bulunan yapraklar ise tomurcuga doğru yönelmiş olduğundan “çanak” görünümünde bir boşluk meydana getirirler, iğne yaprakların kenarı ince dişli, uç kısımları sertleşmiştir ve iğne gibi baticidir.

Erkek çiçekler soluk renkli olmasına karşın, dişi kozalaklar parlak saman sarısı renktedir. Yumurtamsi-konik şeklindeki kozalakları, Sariçam kozalaklarının aksine, simetriktir ve yok denecek kadar kısa saplıdır. Kalkan çikik, göbek boyu renklidir. Kozalığın uç kısmındaki karpellerin çoğunun göbeğinde iğne gibi ufak bir dikenimsi çıkıntı bulunur. Kozalak boyu, 3,5-10 (-12) cm arasında değişmektedir.

Ülkemizde

- var. *pallasiana*
- var. *pyramidata*
- var. *seneriana*
- var. *yaltirikiana*

olmak üzere 4 ayrı varyete ayırt edilebilmektedir.

Anadolu karaçami (var. *pallasiana*), ülkemizde çok geniş bir yayılışa sahiptir. Genel coğrafi yayılışı Küçük Asya, Kırım, Karpatlar'ın güneyi Balkan yarımadası ve Kıbrıs'dır. İklim ekstremitlerine dayanıklıdır. Stepe kadar sokulur.

Bugün Ankara dolaylarında, eski Karaçam ormanlarının artıklarına rastlanmaktadır. Kuzey Anadolu dağlarının içe bakan yamaçlarında; Batı Anadolu, Güney Anadolu'nun

(özellikle Toroslar'ın) kuzeye bakan yamaçlarında Kızılçam, Sariçam, Sedir, Ardiç, Gökmar, Kayın ve Mese taksonları ile karışık bükler veya saf ormanlar kurar (Yaltırık ve Efe, 2000).

B) Pinus sylvestris L: (Sarıçam)

Yetiştirme yerine göre 20-40 m'ye kadar boylanan narin ve silindirik gövdeli, sivri tepeli ve ince dallı; yahut da dolgun gövdeli, yayvan tepeli ve kalın dallı bir ağaçtır. Bazen de fakir topraklarda kayalıklar üzerinde ve arktik rejyonlarda çalı halinde, bodur vaziyette bulunur.

Genç gövdelerde, yaşlı ağaçların kısımlarında ve kalın dallarda 'tilki sarısı' rengindeki kabuk gayet ince levhalar halinde ayrılır. Yaşlı gövdeler ise gri-kahverengi, kalın ve çatlaklıdır. Genç sürgünler yeşilimsi, ikinci yıldan itibaren gri-kahverengidir. 6-12 mm uzunluğundaki yumurtamsi-konik tomurcuklar kestane kırmızısı rengindedir, genellikle reçinesizdir; fakat kurak yetiştirme yerlerinde, tomurcunun korunması için, üzerleri reçine ile örtülmüştür.

Yetiştirme yerine göre boyları 3-8 cm arasında değişen iğne yaprakları mavi yeşil renktedir. Bunların uçları sivri-batıcı, kenarları ince dişlidir. Dikkati çekecek derecede kıvrıktır.

Dişi kozalak saplıdır, aşağıya sarkıktır, 2,5-7 cm uzunluğundaki olgun kozalak asimetrik, ışık gören tarafı daha fazla gelişmiştir (çarpıktır); rengi boz mattır; dar yumurtamsi-konik biçimindedir; ışık alan tarafındaki apofizler çıkıntılıdır, çengel gibi geriye, yani sapa doğru kıvrıktır. 3-4 mm uzunluğundaki siyahimtrak veya koyu gri renkli elipsoidal tohumları, kendisinden 3-4 defa daha uzun kanatlar kışkaç gibi kavramışlardır.

Mevcut çam türleri içerisinde en geniş coğrafi yayılışa sahip olanlardan birisidir. İklim bakımından hemen Avrupa'nın bütün rejyonlarında bulunur ve arktik mintikaya kadar dayanır. İskoçya'dan başlayarak bütün Alp'lerde ve yüksek dağlarda yukarı orman sınırına kadar ulaştığı gibi, kuzeyde de 70. nci coğrafi enlemdeki son orman sınırına kadar yayılır. Asya'da da geniş alanlar kaplar.

Çok deęisik iklim ve edafik kosullar altında yetisen Sariçam bir çok alttür, varyete ve formlara sahip, çok kompleks bir türdür (Yaltirik ve Efe, 2000).

2.3.2. Anatomik Özellikleri

A) *Pinus nigra* Arnold. (Karaçam)

Makroskopik yapı: Koyu renkli özodunu var, reçine kanallari var, ilkbahar odunundan yazodununa geğiş hizli ve yaz odunu genis, belirgin, reçine kanallari çok sayıda, belirgin, diri odun açık sari öz odun kırmizimsi kahverengidir.

Mikroskopik yapı: Özisini traheidleri her zaman mevcut, reçine kanallari daima mevcut, reçine kanallarının epitel hücreleri ince çeperli, öz isini traheidleri çeperleri disli, karsilasma yerleri geçitleri 1-2 adet, pencere tipindedir.

B) *Pinus sylvestris* L : (Sarıçam)

Makroskopik yapı: Koyu renkli özodunu var, reçine kanallari var, ilkbahar odunundan yazodununa geğiş hizli ve yaz odunu genis, belirgin, reçine kanallari çok sayıda, belirgin, diri odun açık sari öz odun kırmizimsi kahverengidir.

Mikroskopik yapı: Özisini traheidleri her zaman mevcut ,reçine kanallari daima mevcut, reçine kanallarının epitel hücreleri ince çeperli, öz isini traheidleri çeperleri disli, karsilasma yerleri geçitleri 1-2 adet, pencere tipindedir (Bozkurt ve Erdin, 2000).

2.4. KARAÇAM AĞAÇLANDIRMA ÇALIŞMALARI

Karaçam (*Pinus nigra* Arnold subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe) ülkemizin dogal çam türleri arasında en yaygın ve ekonomik açıdan da en önemli türlerinden biridir. Ülkemiz ormanlarının bulunduğu tüm cografik bölgelerde % 16'lik alanda dogal yayilisa sahip olan karaçam, ağaçlandırma çalışmalarında en çok kullanılan ikinci türdür (Velioglu ve dig., 2002).

Türkiye'de ağaçlandırilabilecek yaklaşık 5.5 milyon hektar civarında alan bulunmaktadır (Velioglu ve dig., 2002).

Karaçam kurak ve verimsiz sahaları yeniden ormanlastirma çalışmalarında stepe en fazla giren tür olması nedeniyle, en çok tercih edilen çam türlerimizden biridir.

Ülkemizde 1994 yili sonuna kadar 400.000 hektar karaçam ağaçlandırması yapılmış olup, bu toplam yapılan ağaçlandırma alanlarının % 34'ünü teşkil etmektedir (Velioglu ve diğ., 2002).

2.5. KARAÇAM VE SARIÇAM'IN KULLANIM YERLERİ

Çam odunları inşaat kerestesi, doğrama, empenye edildiğinde toprak ve suyla temas eden köprü malzemesi, maden direği, tel direği, bayrak direği, çit kazıkları, ve travers olarak, uçaklarda, gemi güverte dösemelerinde kontrplak, ambalaj sandığı yapımında, kâğıt ve selüloz sanayiinde kullanılmaktadır. (Bozkurt ve Erdin, 1997).

2.6. ÇAM KESE BÖCEĞİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

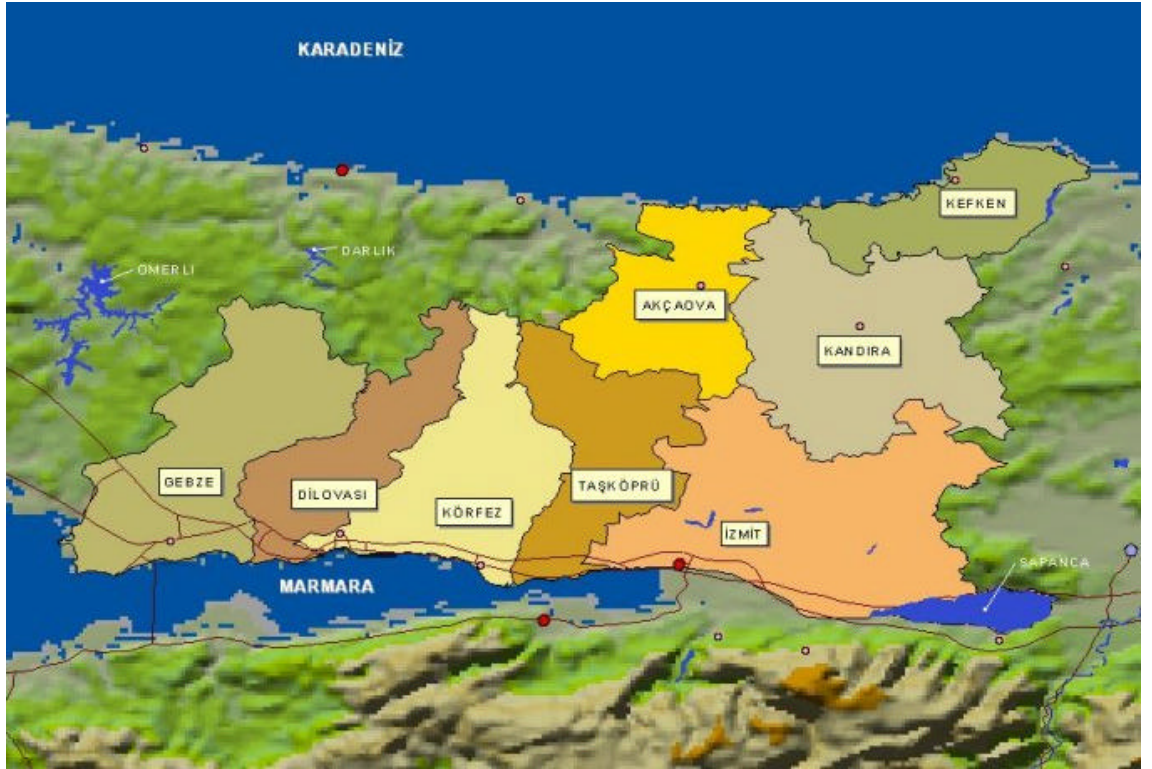
Tırtılın uzunluğu 27 mm'e kadardır, gövdesi kenarlarda beyaz ince tüylerle, ortada kırmızımsi-kahverengi sigillerden çıkan kırmızımsi-sarı tüy kümeleri kaplanmıştır. Tüy kümelerinin arası mavimsi siyahtır. Baş siyahtır. Disi kelebek 34-35 mm uzunluğundadır. Abdomen sarımsı pullarla kaplı ve silindirikdir. Ön kanatlar grimsi beyazdır. Ön kanatlarda üç siyah enine çizgi bulunmaktadır, kanatların uçları daha koyudur. Erkek kelebek daha küçüktür 30-35 mm uzunluğundadır. Ön kanatlarda disiyeye göre daha fazla belirgin enine çizgiler bulunur (Panades I Blas, 2000).

Biyolojik döngü yılda bir jenerasyondur. Kelebekler yaz ayları başında olgunlaşır. Çiftleştikten sonra dişiler yumurtaları bırakmak için en uygun yeri ararlar. Bu yer çoğunlukla ağacın üst kısmıdır. Yumurta bırakma yaklaşık 3 saat sürer ve bırakılan yumurta sayısı 70 ile 300 arasında değişir. Bu yumurtalar 30-45 günde olgunlaşır. Olgunlaşan larvaların boyu 3 mm yi geçmez. Larva sosyaldir ve 5 aşamadan geçerek olgunlaşır (Panades I Blas, 2000).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA

Yapılan çalışmada Pinaceae familyasına ait olan 2 çam türü [*P. nigra*, ve *P. sylvestris*] ibre ve odunları kullanılmıştır. İbre ve odun örnekleri, İzmit Orman Bölge Müdürlüğü, Tasköprü Sefliği sınırlarında bulunan karaçam ağaçlandırma alanlarından alınmıştır. Şekil 3-1’de Tas Köprü Sefliği bölgesi görülmektedir.



Şekil 3-1 Tas Köprü

Örnek aliminda odun örnekleri için, agacin hastalikli olmamasina, normal bir tepe yapısına sahip olmasına, budak, çatlak, ur, lif kivrıklığı ve ikiz özlü olmamasına dikkat edilirken, ibre örnekleri için alınan ibrelerin son senenin ibreleri olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca örnek alınan ağaçlar arasında minimum 100 m mesafe olmasına özen gösterilmiştir

Karaçam için öncelikle çok böcekli ve az böcekli ikiser alan tespit edilmiştir. Daha sonra çok böcekli karaçam alanlarının herbirinden birer odun örneği ile dörder ibre örneği alınmıştır. Burada odun örnekleri, kesilen ağaçlardan ikiser m arayla üçer adet yaklaşık 10 cm kalınlıkta disk şeklinde alınırken, ibre örnekleri ağaç basına yaklaşık 2 kg ibre şeklinde alınmıştır. Toplamda 2 ağaç kesilmiş, 8 ağaçtan ibre örneği alınmıştır.

Çok böcekli karaçamlardan ibre ve odun örnekleri alındıktan sonra az böcekli karaçamlardan ibre ve odun örnekleri alınmıştır. Burada 2 ayrı bölgeden birer ağaç kesilip aynı şekilde odun örneği alınırken toplamda 5 ağaçtan ibre örneği alınmıştır. En son olarak Sariçam için 2 alan tespit edilmiştir.

Sariçam için bu 2 ayrı bölgeden birer ağaç kesilip yine benzer şekilde odun örneği alınmış ve 5 ağaçtan ibre örnekleri alınmıştır

Tüm bu örnekler alındıktan sonra plastik posetlerle sıkıca kapatılmış ve 6 saat içinde İstanbul'a getirilmiştir. Burada ibre örnekleri $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki soğutucuya alınmış, odun örneklerinin ise kabukları soyulup kurumaya bırakılmıştır.

Laboratuarda kurumaya bırakılan odun örnekleri, ertesini gün yas tespiti yapıldıktan sonra parçalanmıştır. Ortalama 25 yaşındaki, öz odun bulunmayan örnekler parçalandıktan sonra yaklaşık 10 gün kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra kurutulan bu parçalar Retsch 2000 değirmeninde öğütülüp TAPPI T 257 cm-85'de verilen analiz boyutlarına getirilerek cam kavanozlara alınmıştır. Böylece laboratuarda çalışılmaya hazır odun örnekleri elde edilmiştir.

Az böcekli bölgeler Eski Seflik 1 ve Eski Seflik 2'den alınan karaçam odun örnekleri Kç-1a ve Kç-1b şeklinde; Çok böcekli bölgeler Asmaca Tepe ve Şehitler Tepe'den

alınan karaçam odun örnekleri, KÇ-2a ve KÇ-2b şeklinde; Sariçamların bulunduğu Meydan Tepe ve Fare Tepe'den alınan Sariçam odun örnekleri de SÇ-1 ve SÇ-2 şeklinde adlandırılmış ve çalışma boyunca bu isimler kullanılmıştır.

3.2. UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.2.1. Kül Tayini

Arastırmada kullanılan odun örneklerinde kül tayini, TAPPI T 211 om-85'e göre yapılmıştır. Bu yönteme göre ilk olarak daha önceden kızdırılarak 600 °C'ye getirilen kül fırınında sabit ağırlığa getirilen porselen krozelere tartımları alınmıştır. Daha sonra nem miktarı bilinen 4-5 g hava kurusu örnek krozelere tartılmış ve kütle kaybı olmayacak şekilde gaz çıkışı bitene kadar hafif ateşte yakılmıştır. Ardından 600 °C'deki kül fırınına yerleştirilerek sabit ağırlık elde edilene kadar bekletilmiştir. Degismez ağırlık bulununca örnekteki kül miktarı başlangıçta tartılan tam kuru odun ağırlığına oranlanarak hesaplanmıştır

3.2.2. Çözünürlükler

Odunda asil bileşenlerin yanında, miktarları açısından çok az olmalarına rağmen çeşitlilik olarak oldukça zengin olan yan bileşenlerde bulunmaktadır. Yağ asitleri, reçine asitleri, tanenler, fenolik bileşikler, boyar maddeler, terpenler ve nisasta gibi çeşit açısından oldukça zengin olan bu maddeler polar ya da apolar çözücüler yardımıyla odundan kolayca izole edilebilmektedir.

Yapılan çalışmada incelenen örneklerde bulunan ekstraktif maddelerin yüzdesi alkol-sikloheksan, alkol ve sıcak su çözünürlükleri ile belirlenmiştir.

3.2.2.1. Sıcak Su Çözünürlüğü

Örneklere sıcak su çözünürlüğü TAPPI T 207 om-88 standardına göre yapılmıştır. Yönteme göre 2 g tam kuru odun örneği 100 ml sıcak su ilavesiyle 3 saat süreyle geri soğutucu altında su banyosunda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda elde edilen çözelti 2 numaralı süzme krozesinde süzildikten sonra 105 ± 2 °C'de etüvde kurutulmuş ve ağırlık kaybından gidilerek sıcak su çözünürlük yüzdesi hesaplanmıştır.

3.2.2.2. % 1 lik NaOH Çözünürlüğü

Odundaki düşük molekül ağırlıklı karbonhidratlar, degrade olmuş selüloz ve polyozlar % 1'lik NaOH çözünürlüğü ile belirlenir. Örneklerde TAPPI T-212 om-88'e göre % 1'lik NaOH çözünürlüğü belirlenmiştir. Yöntemde 2g tam kuru odun örneği üzerine 100 ml %1'lik NaOH çözeltisi eklenmiş ve sıcaklığı 97-100°C arasında değişen su banyosunda 1 saat tutulmuştur. Süre sonunda örnekler, önceden 105±2 °C'de bekletilerek darası alınmış cam krozelerden süzümüştür. Meydana gelen ağırlık kaybindan gidilerek %1'lik NaOH çözünürlük yüzdesi hesaplanmıştır.

3.2.3. Ekstraktif Maddelerin Belirlenmesi

3.2.3.1. Alkol-Sikloheksan Çözünürlüğü

Odunda bulunan yağlar, vakslar, reçineler, uçucu olmayan hidrokarbonlar, düşük molekül ağırlıklı karbonhidratlar, tuzlar ve suda çözünen diğer bileşikler alkol-sikloheksan ekstraksiyonu ile belirlenirler. TAPPI T 204 om-88'e göre yapılan analizde 1 hacim (50 ml) %95'lik etanol ile 2 hacim (100 ml) sikloheksan karıştırılmış ve kaynama tasları ile birlikte 250 ml'lik dibi düz balona konmuştur. Balon üzerindeki sokslet aygıtına, içinde 5-6 g civarında nem miktarı bilinen örnek, bulunan kartusa yerleştirilir. Üzerine soğutucular yerleştirilen sistem açılmış ve ilk sifonlamadan itibaren 5-6 saat ekstraksiyona devam edilmiştir. Süre sonunda balon içindeki çözücü, 50 °C'deki etüvde bekletilerek darası alınan uçurma balonunda rotoevaporatör yardımıyla tamamen buharlaştırılmıştır. Kalıntı madde miktarından gidilerek başlangıçtaki örneğin alkol-sikloheksan çözünürlüğü belirlenmiştir (Browning, 1967).

3.2.3.2. Alkol Çözünürlüğü

Alkol ekstraksiyonu ile odunda bulunan ekstraktif maddelerden hidrolize edilen veya edilemeyen tanenler, boyar maddeler, flobafenler ve stilbenler belirlenmektedir. Ekstraksiyonda %95'lik etanol kullanılarak TAPPI T 204 om-88'e göre yapılmıştır. Bu amaçla alkol-sikloheksan çözünürlüğü için kullanılan örnekler kullanılmıştır. Sokslet sistemine yerleştirilen örneklerin alkol çözünürlüğü aynı alkol-sikloheksan çözünürlüğündeki prosedüre göre belirlenmiştir (Browning, 1967).

3.2.4. Holoselüloz Tayini

Bu arastirmada odun örneklerinin holoselüloz tayini sodyum klorit yöntemine göre yapılmıştır. Analizlerde ekstrakte edilmiş odun örnekleri kullanılmıştır. Bu yöntemde sodyum klorit (NaClO_2), asetik asidin etkisiyle aktif yükseltgen olan kloriti (ClO_2) serbest bırakır. Böylece lignin yükseltgenerek, suda çözünebilen türevlerine dönüşür ve çözeltilmeye geçer. Karbonhidratlar ise bu işlem sırasında değişmez ve holoselüloz olarak çözünmeden kalır.

Yöntemde örneklerin iğne yapraklı ağaç olmaları nedeniyle 1g tam kuru oduna 2,37 g aktif klor düşecek şekilde sodyum klorit çözeltisi hesaplanmış ve 5 saat süren delignifikasyon sırasında, örneklere saatte bir ilave edilmiştir. Sodyum klorit çözeltisi ile birlikte asetik asit ilave edilerek ortamın pH'sinin 4 civarında tutulması sağlanmıştır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı, BALABAN (2002)'in yaptığı çalışma dikkate alınarak, 75 °C sıcaklık uygulanmıştır. Geniş ağızlı özel erlenlere 5g tam kuru ekstrakte odun örnekleri tartılarak, reaksiyonun gerçekleşeceği su banyosuna oturtulmuştur ve üzeri ağız ters çevrilmiş erlenler ile kapatılmıştır. Delignifikasyon süresinin sonunda, reaksiyonun hemen kesilmesi için erlenlerin içine 1-2 parça buz ilave edilerek, buz banyosunda soğutulmuştur. Daha önceden hava kurusu olarak darası alınmış cam krozelerden süzülen örnekler buzlu su ile iyice yıkandıktan sonra asetondan geçirilerek kurutulmuştur. Hava kurusu hale gelen örnekler önce tartılmış ardından da nem tayini yapılarak başlangıçtaki tam kuru madde miktarından gidilerek holoselüloz verimleri hesaplanmıştır.

3.2.5. Lignin Tayini

3.2.5.1. Odun ve Holoselülozda Asitte Kalıntı Lignin Tayini

Odundaki ana bileşenlerden biri olan lignin miktarı ağaç türlerine, büyüme şartlarına ve reaksiyon odunu gibi bazı özelliklere göre değişiklik gösterir. Örneklerde lignin tayini RUNKEL yöntemine göre yapılmıştır. Lignin tayininde örneklerdeki ekstraktif maddelerin ligninle kondenzasyon ürünleri oluşumunu önlemek için uzaklaştırılmıştır. Bunun için önce alkol-sikloheksan sonra alkol ile ekstrakte edilen örnekler kullanılmıştır. Delignifikasyon işlemi sonrasında, holoselüloz örneklerinde % 3,5-5,5 arasında değişen miktarda kalıntı lignin olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle elde edilen holoselüloz verimleri gerçek değerleri yansıtmamaktadır.

Bu sebeplerle holoselüloz örneklerindeki kalinti lignin miktarlari da yüzde olarak belirlenmiştir (Balaban, 2000).

Yöntemde 1g tam kuru örnek tartılarak 400 ml'lik behere alınmış ve üzerine 50 ml % 72'lik H_2SO_4 ve 5 ml % 40'lik HBr 'den oluşan asit karışımı ilave edilmiştir. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatılarak 2 saat oda sıcaklığında ara sıra karıştırılarak bekletilmiştir. Süre sonunda 200 ml destile su ilave edilerek kaynatılmıştır. Önceden 105 ± 2 °C'de sabit ağırlığa getirilen siyah bant süzgeç kagidından kaynar su ile yıkanarak süzülen örnekler etüvde kurutulduktan sonra tartılmış ve kalinti miktarından gidilerek lignin yüzdesi belirlenmiştir.

3.2.5.2. Odunda Asitte Çözünür Lignin Tayini

Odunda çözünür lignin tayini için laboratuarda uygulanabilecek çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Asetil Bromür ve Asitte çözünür lignin tayini en önemlilerinden ikisidir. Yapılan bu araştırmada ekstrakte odun örneklerinde asitte çözünür lignin tayini TAPPI UM-250'ye göre yapılmıştır.

Yöntemde 1g tam kuru örnek 50 ml'lik behere tartıldıktan sonra üzerine 15 ml %72'lik H_2SO_4 eklenip 25 °C'de 2 saat bekletilmiştir. Süre sonunda asit konsantrasyonu % 3 olacak şekilde su eklenmiş ve 1 lt'lik bir balona alınarak ağırlığı tartılmıştır. Daha sonra ağırlığı tartılan örnekler, mantolu ısıtıcıda ağız açık olarak 4 saat kaynatılmıştır. Süre sonunda balon sogumaya bırakılmıştır. Balon soguduktan ve kalinti lignin çöktükten sonra balondaki üst berrak faz dekantasyonla temiz bir behere alınmıştır. Bu berrak faz daha sonra 3 numaralı süzme krozesinden süzülmüştür. Bu süzüntüden 25 ml alınmış ve % 3'lük H_2SO_4 ile 50 ml'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 205 nm dalga boyunda ve bos çözelti olarak %3'lük H_2SO_4 'e karşı absorbans değeri spektrofotometrede (UV-1601 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER, SHIMADZU) okunarak çözünür lignin yüzdesi hesaplanmıştır (Dence, 1992).

3.2.5.3. Holoselülozda Asitte Çözünür Lignin Tayini

Holoselüloz örneklerinde çözünür lignin tayini TAPPI UM-250'ye göre belirlenmiştir. Yöntemde 1g tam kuru örnek üzerine 20 ml %72'lik H_2SO_4 eklenmiş ve 25°C'de 2 saat beklenmiştir. Süre sonunda asit konsantrasyonu % 3 olacak şekilde su eklenmiş ve 1lt'lik bir erlene alınmıştır. Geri sogutucu altında 4 saat manyetik karıştırıcıda

kaynatılmış, süre bitiminde sogumaya bırakılmıştır. Soguduktan sonra erlendeki üst berrak faz dekantasyonla alınarak 3 numaralı krozeden süzümüştür. Bu süzüntüden 2 ml alıp 50 ml'ye tamamlanmış ve 205 nm'de absorbanesi okunarak holoselülozdaki çözümlü lignin yüzdesi hesaplanmıştır (Dence, 1992).

3.2.6. Uçucu İbre Bilesikleri Tayini

Toplanan ibrelerden yaklaşık 700-800 g kininden ayrılmış ve 6 lt lik yuvarlak dipli bir balona alınmıştır. İbreleri ilk önce soguk su ile yıkanmış daha sonra 3 lt destile su ilave edilmiştir. Balon bir mantolu ısıtıcıya alınmış ve bir destilasyon aparatına bağlanmıştır. Yaklaşık 45 dak sonra 350 ml lik destilat toplanmış ve balona 350 ml su ilave edilmiştir. Bu işleme 3 defa, 1 lt destilat toplanana kadar devam edilmiştir.

Destilattaki ekstraktif maddeleri ayırmak için petrol eteri (3x 50 ml, ultra pure, kn 40-60 °C) ile solvent ekstraksiyonu yapılmıştır. Fazla solvent, alçak vakum altında yaklaşık 50 ml lik bir çözelti elde edilene kadar uzaklaştırılmıştır. Ekstraktif maddelerin bilesimi daha sonra 2-3 enjeksiyon (0,3-0,5 µl) yapılarak GC-MS izolasyonu ile belirlenmiştir.

GC-MS'te (30 m silikonkaplı DB-1 kolonu, iç çapı 0,25 mm, 0,2 µm film kalınlığı; helyum akis hızı dakikada 1,0 ml ve ayırma oranı 10:1) çalışılırken aşağıdaki sıcaklık programı uygulanmıştır: 60 °C de 5 dak, daha sonra 3 °C/dak artış ile 120 °C ye , 5°C/dak artış ile 200 °C ye, 10 °C/dak artış ile 260 °C ye ve 8 dak 260 °C de. Bir çok bilesimin tespit edilmesi NIST 21, NIST 107 ve WILEY 229 kütüphanelerine göre yapılmıştır. Özel bir MS-data kütüphanesi bazı bilesiklerin tespit edilmesinde kullanılmıştır.

4. BULGULAR

Bu çalışmada karaçam ekstraktif maddelerinin çam kese böceğinin konukçu seçimi üzerindeki etkileri ve aynı zamanda karaçam ve sarıçam odun temel bileşenleri araştırılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda İzmit'teki ağaçlandırma alanlarından temin edilen karaçam ve sarıçamların ibre ve odun ekstraktifleri ile odun temel bileşenleri karşılaştırılmıştır.

4.1. ODUN ANALİZLERİ SONUÇLARI

Örnek hazırlama işleminden sonra ilk olarak odun örneklerinin rutubet miktarları belirlenmiştir. Rutubet sonuçları tam kuru odun ağırlığının yüzde oranı şeklinde hesaplanmıştır. Daha sonra sırasıyla aşağıdaki analizler yapılmıştır.

4.1.1. Kül Tayini Sonuçları

Odun örneklerindeki kül tayini sonuçları Tablo 4-1'de verilmiştir. Sonuçlar tam kuru odun ağırlığının yüzde oranı şeklinde hesaplanmıştır.

Tablo 4-1 Örneklerde Kül Oranları

Örnek	Kül Oranı (%)
Kç-1a	0,30
Kç-1b	0,17
Kç-2a	0,23
Kç-2b	0,13
Sç-1	0,25
Sç-2	0,22

4.1.2. Çözünürlükler

Her bir çözücü ile ekstraksiyon sonucu örneklerin çözünürlük degerleri tam kuru odun ağırlığının yüzde oranı şeklinde hesaplanmıştır.

4.1.2.1. Sıcak Su Çözünürlüğü

Elde edilen sıcak su çözünürlük degerleri Tablo 4-2’de verilmistir.

Tablo 4-2 Sıcak Su Çözünürlüğü

Örnek	Sıcak Su Çöz. (%)
Kç-1a	2,73
Kç-1b	3,52
Kç-2a	3,54
Kç-2b	3,81
Sç-1	2,62
Sç-2	2,80

4.1.2.2. % 1 lik NaOH Çözünürlüğü

Elde edilen % 1 NaOH çözünürlük degerleri Tablo 4-3’de verilmistir.

Tablo 4-3 % 1 NaOH Çözünürlüğü

Örnek	% 1 NaOH Çöz. (%)
Kç-1a	14,84
Kç-1b	15,18
Kç-2a	16,12
Kç-2b	13,83
Sç-1	15,92
Sç-2	15,74

4.1.3. Ekstraktif Maddeler

Odun örneklerinde bulunan ekstraktif madde miktarını belirlemek için 2 aşamalı ekstraksiyon yapılmıştır. Birinci aşamada alkol siklo-heksan ekstraksiyonu yapılmış, ikinci aşamada aynı örneklerde alkol ekstraksiyonu yapılmıştır. Elde edilen çözünürlük degerleri tam kuru odun ağırlığının yüzde oranı şeklinde hesaplanmıştır.

4.1.3.1. Alkol Siklo-heksan Çözünürlüğü

Elde edilen alkol siklo-heksan çözünürlük degerleri Tablo 4-4'de verilmistir.

Tablo 4-4 Alkol siklo-heksan Çözünürlüğü

Örnek	Alkol-Sikloheksan Çöz. (%)
Kç-1a	5,02
Kç-1b	5,02
Kç-2a	5,56
Kç-2b	4,94
Sç-1	5,07
Sç-2	5,15

4.1.3.2. Alkol Çözünürlüğü

Elde edilen alkol çözünürlük degerleri Tablo 4-5'de verilmistir.

Tablo 4-5 Alkol Çözünürlüğü

Örnek	Alkol Çöz. (%)
Kç-1a	0,30
Kç-1b	0,16
Kç-2a	0,22
Kç-2b	0,12
Sç-1	0,25
Sç-2	0,22

4.1.4. Holoselüloz Tayini Sonuçları

Elde edilen holoselüloz verimleri Tablo 4-6'da verilmistir.

Tablo 4-6 Holoselüloz Verimleri

Örnek	Holoselüloz (%)
Kç-1a	79,88
Kç-1b	80,61
Kç-2a	81,76
Kç-2b	80,45
Sç-1	80,94
Sç-2	80,54

4.1.5. Lignin Tayini Sonuçları

Odun ve holoselüloz örneklerinde asitte çözünmez ve asitte çözünür lignin tayinleri yapılmış ayrıca elde edilen sonuçlara göre bilanço analizleri çıkarılmıştır.

4.1.5.1. Odunda Asitte Kalinti Lignin Tayini

Odun örneklerinde bulunan asitte kalinti lignin değerleri Tablo 4-7’de verilmiştir.

Tablo 4-7 Odunda Asitte Kalinti Lignin

Örnek	Odunda Asitte Kalinti Lignin (%)
Kç-1a	26,78
Kç-1b	25,30
Kç-2a	28,17
Kç-2b	27,62
Sç-1	25,94
Sç-2	25,98

4.1.5.2. Holoselülozda Asitte Kalinti Lignin Tayini

Holoselüloz örneklerinde bulunan asitte kalinti lignin değerleri Tablo 4-8’de verilmiştir.

Tablo 4-8 Holoselülozda Asitte Kalinti Lignin

Örnek	Holoselülozda Asitte Kalinti Lignin(%)
Kç-1a	3,71
Kç-1b	4,48
Kç-2a	4,03
Kç-2b	4,53
Sç-1	4,06
Sç-2	3,42

4.1.5.3. Odunda Asitte Çözünür Lignin Tayini

280, 240, veya 205 nm dalgaboylarında ultraviyole spektrofotometrik ölçümler ile odundaki ligninin kalitatif ve kantitatif belirlenirken, aynı zamanda lignin yapısındaki değişiklikler de incelenebilir. Ultraviyole alanda ligninin farklı absorpsiyonu ligninin aromatik karakterinden (fenil propan birimleri) ve bazı kromoforik gruplardan kaynaklanmaktadır. Tipik lignin spektrumu 280 nm’de bir maksimum ve onu takip eden alanda 230 nm’de bir omuz ile ortaya çıkar.

Bir diger maksimum absorpsiyon ise 200-208 nm arasında görülür. Bu egrideki degisiklikler lignindeki olasi bozunmalari gösterir.

Igne yaprakli ağaç lignininin 280 nm'de gösterdiği maksimum absorpsiyona karşılık Yaprakli ağaç lignini 275-277 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir. Bu durum Yaprakli ağaç lignininin yüksek oranda siringil birimleri içermesi ve bu birimlerde metoksil gruplarının simetrik yapıda olmasından kaynaklanır. 280 nm'deki absorpsiyon ortamdaki polisakkarit parçalanma ürünlerinden örneğin furfural'dan etkilenir ve artış görülür. Öte yandan 200-208 nm arasındaki ölçümler ise ortamdaki safsizliklerden çok daha fazla etkilenir. Lignin ultraviyole spektrumundaki en önemli degisikliklerden biri ligninin aromatik karakterinin bozulması sonucu ortaya çıkar. Örneğin klor veya klorit delignifikasyonu sırasında 280 nm'deki maksimum giderek düzleşir ve ortadan kalkar.

Odun örneklerinde bulunan asitte çözünür lignin değerleri Tablo 4-9'da verilmiş ve Ek 1'de çözünür lignin eğrileri gösterilmiştir.

Tablo 4-9 Odunda Asitte Çözünür Lignin

Örnek	Odunda Asitte Çözünür Lignin (%)
Kç-1a	0,37
Kç-1b	0,43
Kç-2a	0,34
Kç-2b	0,15
Sç-1	0,40
Sç-2	0,31

4.1.5.4. Holoselülozda Asitte Çözünür Lignin Tayini

Holoselüloz örneğine ait asitte çözünür spektrumu delignifikasyon sırasında lignindeki aromatik yapının önemli ölçüde bozulduğunu gösterir.

Holoseülözde asitte çözünür lignin Tablo 4-10'da verilmistir.

Tablo 4-10 Holoseülözde Asitte Çözünür Lignin

Örnek	Holoseülözde
	Çözünür Lignin (%)
Kç-1a	4,98
Kç-1b	3,67
Kç-2a	4,95
Kç-2b	4,38
Sç-1	4,00
Sç-2	3,77

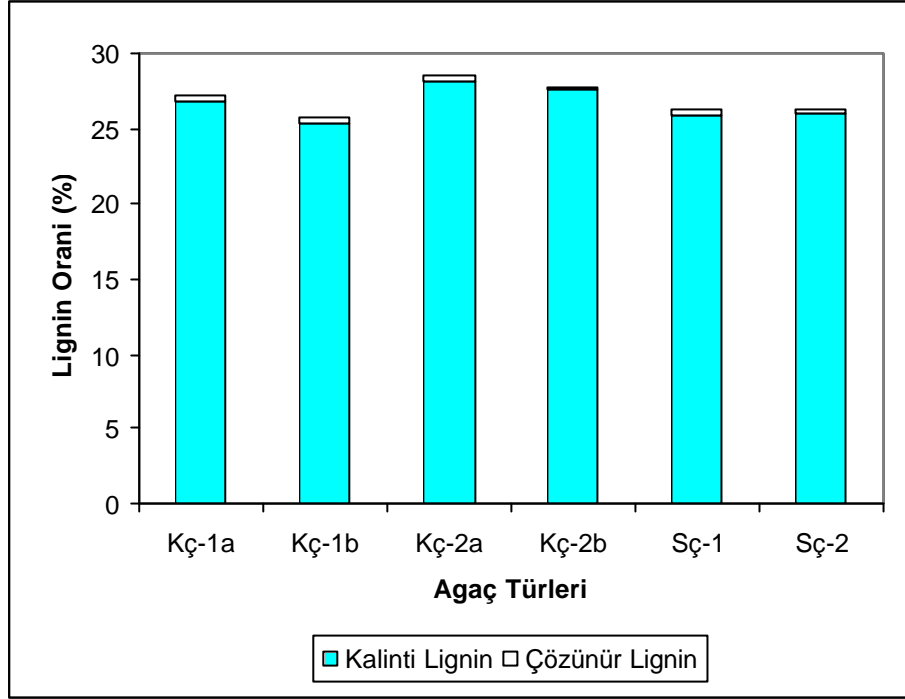
4.1.6. Bilanço Analizi Sonuçları

Holoseülöz ve lignin verimlerinin toplami çoğunlukla %100'ün üzerinde degerler göstermekte ve % 112'lere kadar çıkabilmektedir. Bunun nedeni, holoseülözde bulunan önemli miktardaki asitte çözünür ligninin holoseülöz verimini arttırmasıdır. Holoseülözde ligninin kalması selüloz, hemiselüloz ve lignin arasındaki olası kimyasal bağlarla açıklanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, incelenen odunlarda asitte çözünür lignin miktarı dikkate alınarak bilanço analizi yapılmıştır.

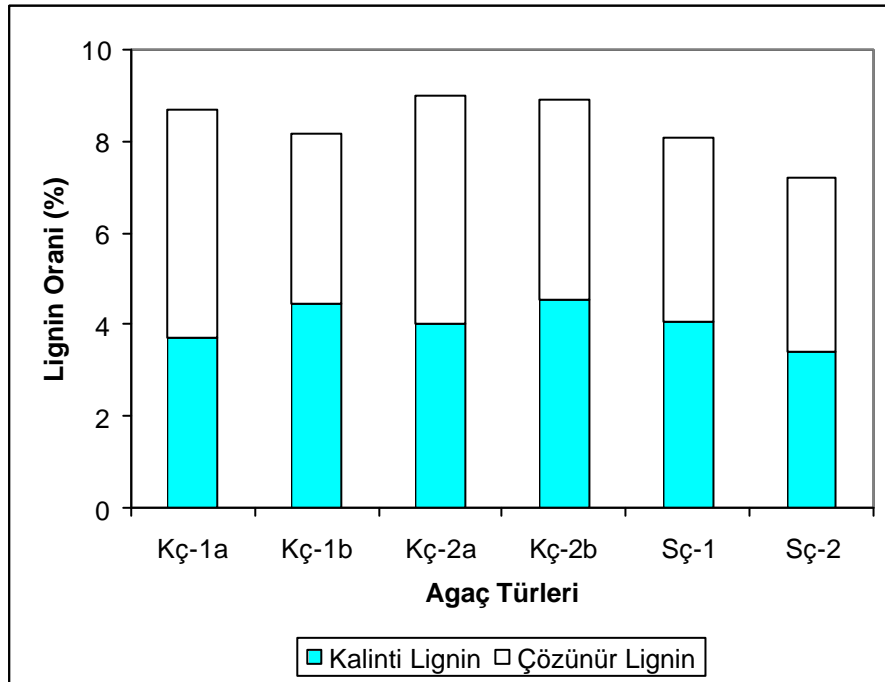
Odun ve holoseülözdeki toplam lignin degerleri Tablo 4-11'de verilmistir.

Tablo 4-11 Odun ve Holoseülözde Toplam Lignin

Ağaç Türleri	ODUN			HOLOSELÜLOZ (*)		
	Asitte Kalinti Lignin (%)	Asitte Çöz. Lignin (%)	Toplam Lignin (%)	Asitte Kalinti Lignin (%)	Asitte Çöz. Lignin (%)	Toplam Lignin (%)
Kç-1a	26,78	0,37	27,15	3,71	4,98	8,69
Kç-1b	25,30	0,43	25,73	4,48	3,67	8,15
Kç-2a	28,17	0,34	28,51	4,03	4,95	8,98
Kç-2b	27,62	0,15	27,77	4,53	4,38	8,91
Sç-1	25,94	0,40	26,34	4,06	4,00	8,06
Sç-2	25,98	0,31	26,29	3,42	3,77	7,19



Sekil 4-1 Odunda Toplam Lignin



Sekil 4-2 Holoselülozda Toplam Lignin

Tablo 4-12 Asil Bilesenlerin Toplam Degerleri

Agaç Türleri	Orijinal Holoselüloz Verimi (%)	Holoselülozda Toplam Lignin (%)	Düzeltilmiş Holoselüloz Verimi (%) (1)	Odundaki Toplam Lignin (%) (2)	Toplam (%) (1+2)	Düzeltilmemis Toplam (%)
Kç-1a	79,88	8,69	71,19	27,15	98,34	107,03
Kç-1b	80,61	8,15	72,46	25,73	98,19	106,34
Kç-2a	81,76	8,98	72,78	28,51	101,29	110,27
Kç-2b	80,45	8,91	71,54	27,77	99,31	108,22
Sç-1	80,94	8,06	72,88	26,34	99,22	107,28
Sç-2	80,54	7,19	73,35	26,29	99,64	106,83

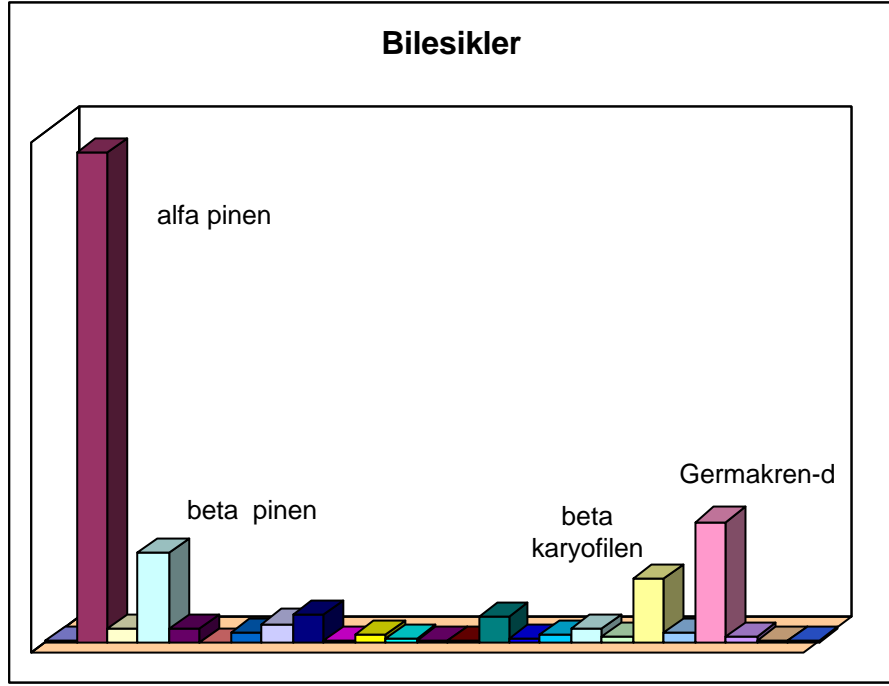
Delignifikasyon sonrası elde edilen holoselüloz verimleri, odunda belirlenen toplam lignin miktarları ile toplandığında idealde 100 olması gereken değer üzerinde olduğu görülmüştür. Bu durum delignifikasyon işlemiyle ligninin etkin bir şekilde uzaklaştırılmadığını göstermektedir. Bilanço analizi yardımıyla, holoselüloz içerisinde bulunan ve sodyum klorit delignifikasyonu ile yapısı değişerek çözünür hale gelen lignin miktarı belirlenmiştir ve kalıntı olarak elde edilen lignin değerleri ile toplanarak, holoselüloz içerisindeki gerçek kalıntı lignin değeri elde edilmiştir. Holoselüloz verimlerinden gerçek kalıntı lignin değerlerinin çıkarılmasıyla da düzeltilmiş holoselüloz verimleri bulunmuştur.

4.2. UÇUCU İBRE BİLESİKLERİ ANALİZİ SONUÇLARI

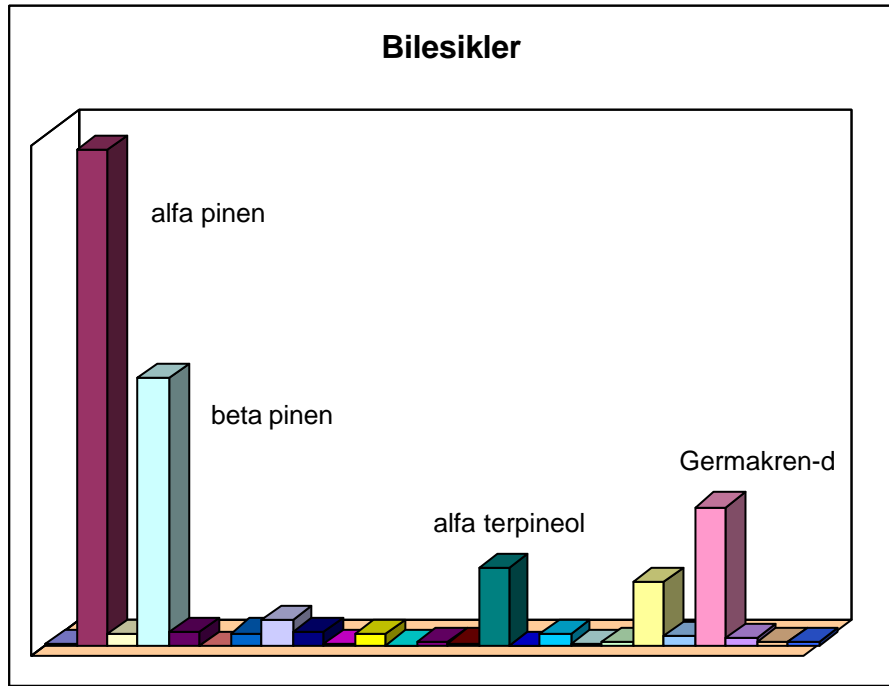
Çok böcekli ve az böcekli karaçamlar ve sarıçamların uçucu ibre bileşikleri analizleri sonucu aşağıdaki bileşikler elde edilmiştir (Tablo 4-13). Bu bileşiklerden miktar olarak diğerlerine göre nispeten yüksek oranda bulunan bileşikler Şekil 4-3, Şekil 4-4 ve Şekil 4-5'te daha açık bir biçimde görülebilir. Ayrıca Ekler bölümünde ağaç bazında uçucu ibre bileşikleri verilmektedir.

Tablo 4-13 Uçucu İbre Bilesikleri (%)

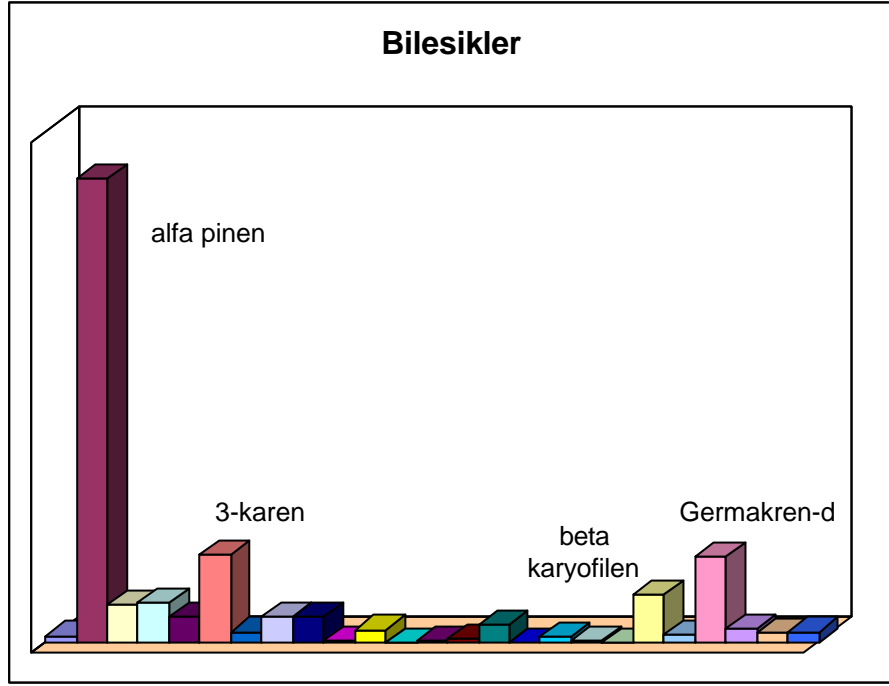
Bilesik	Çok Böcekli Karaçam			Az Böcekli Karaçam			Sarıçam		
	Ort.	Min.	Maks.	Ort.	Min.	Maks.	Ort.	Min.	Maks.
Trisiklen	0,18	0,09	0,28	0,13	0,11	0,18	0,65	0,37	1,2
a-pinen	48,03	31,56	58,2	38,90	30,72	60	45,41	16,22	55,29
Kamfen	1,35	0,88	1,95	0,92	0,85	1,06	3,65	1,72	6,7
β-pinen	8,79	1,89	28,35	21,03	1,47	27,14	3,86	3,07	4,48
β-mirsen	1,38	1,04	1,73	1,01	0,85	1,14	2,55	1,87	3,39
3-karen	0	0	0	0	0	0	8,54	0,43	39,4
β-fellandren	0,93	0,41	1,59	0,99	0,33	1,3	1,01	0,26	1,84
Limonen	1,79	1,1	2,79	1,94	1,16	3,36	2,51	1,07	4,21
β-osimen	2,69	1,25	5,05	1,09	0,15	1,95	2,55	0,87	4,42
?-terpinen	0,08	0,06	0,14	0,08	0	0,15	0,21	0	0,76
a-terpinolen	0,66	0,29	1,42	0,91	0,1	1,76	1,24	0,15	4,36
Linalol	0,36	0,07	1,75	0,05	0,03	0,07	0,01	0	0,02
a-fençol	0,12	0,05	0,29	0,32	0,12	0,51	0,10	0,06	0,15
Terpine-4-ol	0,16	0,1	0,26	0,21	0,11	0,29	0,4	0,14	1,4
a-terpineol	2,53	1,18	5,3	6,05	2,73	9,47	1,73	0,91	2,79
Linalil asetat	0,32	0	1,77	0,01	0	0,04	0	0	0
Bornil asetat	0,76	0,4	1,43	0,96	0,49	1,9	0,49	0,05	1,32
a-terpinil asetat	1,32	0	3,35	0,10	0,01	0,41	0,07	0	0,3
Geranil asetat	0,62	0,1	1,52	0,24	0,06	0,36	0,01	0	0,05
β karyofilen	6,24	3,41	8,69	5,03	3,02	8,87	4,69	3,02	5,57
a-humulen	0,93	0,54	1,28	0,76	0,49	1,24	0,77	0,55	0,93
Germakren-d	11,81	7,5	16	10,88	2,54	18	8,34	5,53	10,3
d-kadinen	0,57	0,39	0,92	0,62	0,18	0,87	1,29	0,76	2,4
t-kadinol	0,16	0,12	0,27	0,23	0,19	0,29	0,92	0,25	2,5
a kadinol	0,22	0,15	0,34	0,32	0,26	0,44	1,042	0,31	2,82



Sekil 4-3 Çok Böcekli Karaçamlarda Ortalama Bilesik Miktarları



Sekil 4-4 Az Böcekli Karaçamlarda Ortalama Bilesik Miktarları

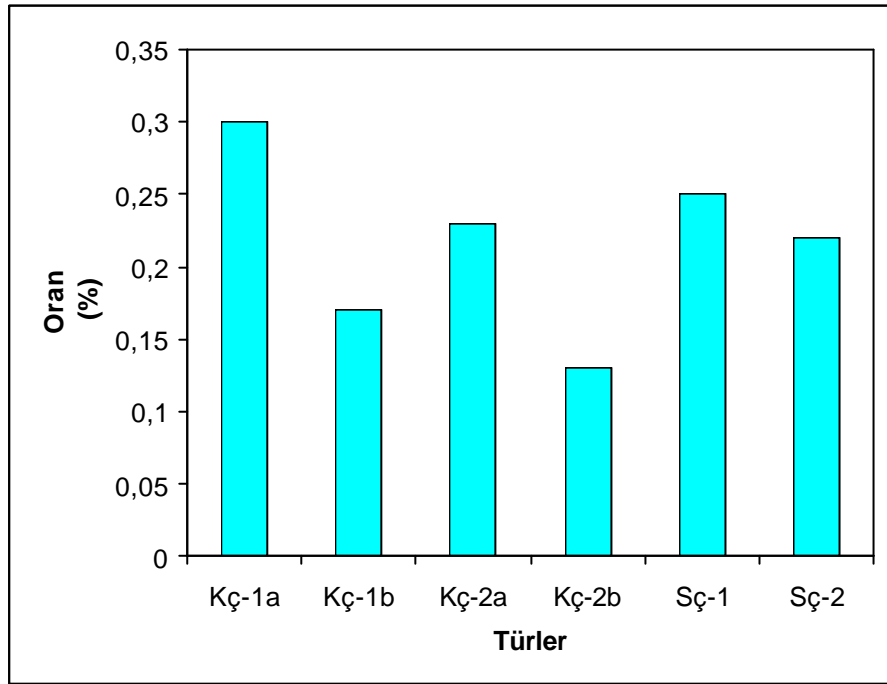


Sekil 4-5 Sariçamlarda Ortalama Bilesik Miktarlari

5. TARTISMA VE SONUÇ

5.1. KÜL MİKTARLARI

İncelenen odun örneklerine ait kül sonuçlarına bakıldığında çok böcekli ve az böcekli karaçamlar ile sarıçamlar arasında kül miktarı bakımından belirgin bir farklılığın olmadığı görülmektedir. Şekil 5-1'de görüldüğü gibi kül miktarları ağaçtan ağaca değişebilecek sınırlar içerisinde bulunmaktadır.



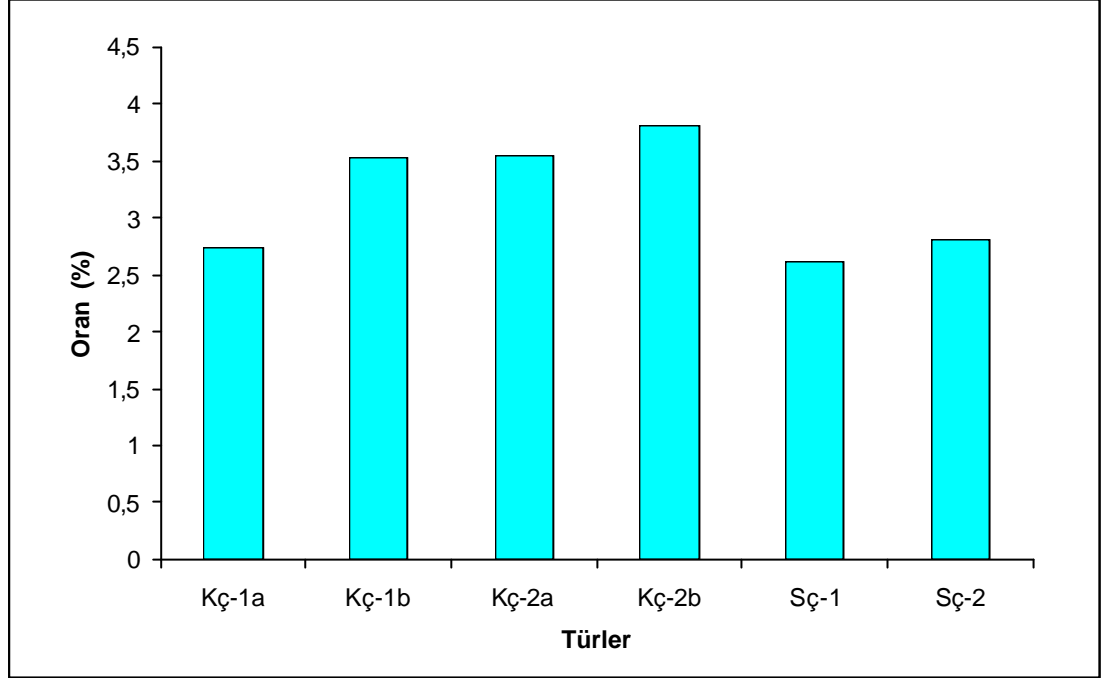
Şekil 5-1 Odun Örneklerinde Kül Miktarları

5.2. ÇÖZÜNÜRLÜKLER

5.2.1. Sıcak Su Çözünürlüğü

Odun örneklerinde sıcak su çözünürlükleri karşılaştırıldığında, çok böcekli ve az böcekli karaçamlar arasında belirgin bir farklılığın olmadığı görülmektedir (Şekil 5-2).

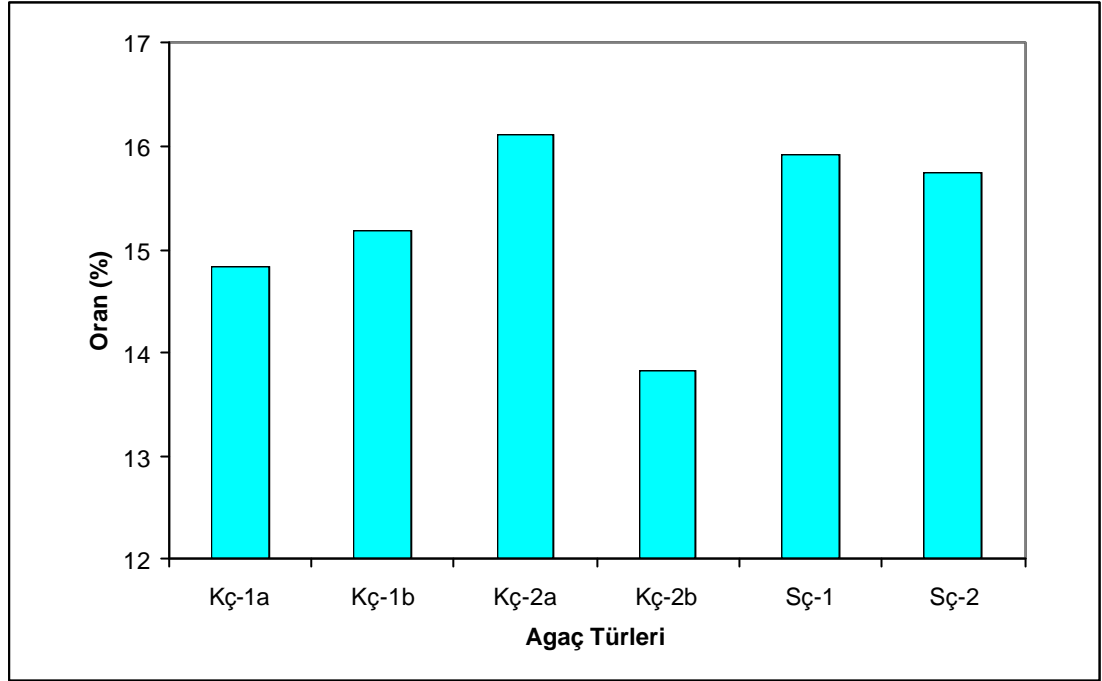
Ancak sarıçamlarda sıcak su çözünürlüğünün karaçamlara oranla nispeten daha düşük olduğu ifade edilebilir.



Sekil 5-2 Odun Örneklerinde Sıcak Su Çözünürlüğü

5.2.2. % 1 lik NaOH Çözünürlüğü

Odun örneklerindeki % 1 lik NaOH çözünürlükleri karşılaştırıldığında ağaçlar arasında belirgin bir farklılığın bulunmadığı görülmektedir. Örnekler arasında sarıçamlardaki çözünürlüğün karaçamlara göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir (Sekil 5-3).



Sekil 5-3 Odun Örneklerinde % 1 NaOH Çözünürlüğü

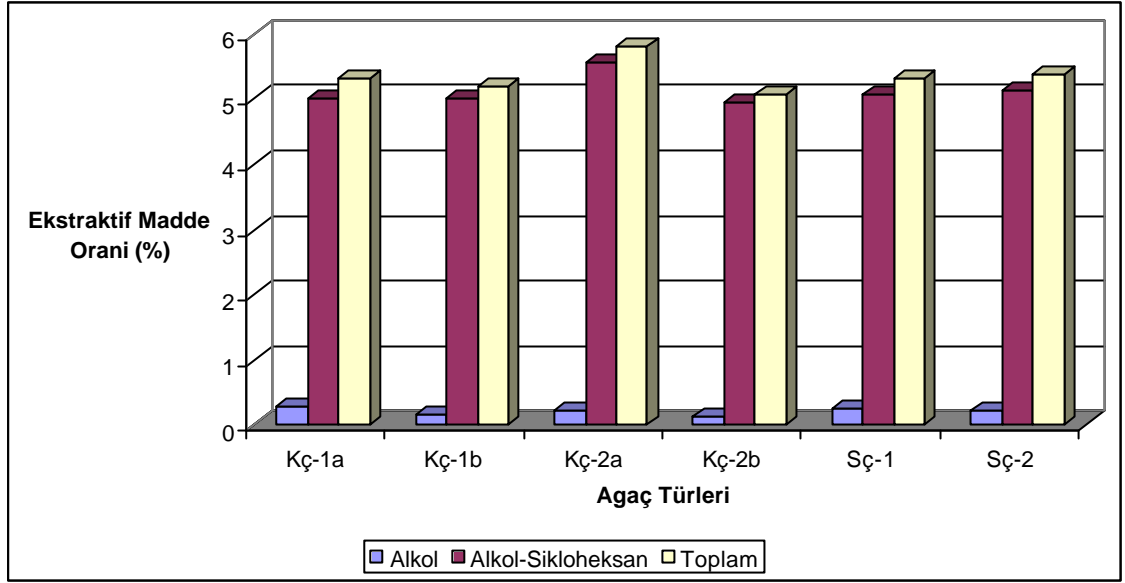
5.3. EKSTRAKTIF MADDELER

5.3.1. Alkol Siklo-heksan ve Alkol Çözünürlüğü

Alkol-Sikloheksan ve Alkol çözünürlükleri toplamı odunda bulunan, uçucu olmayan, apolar ekstraktif maddeleri vermektedir. Bu iki çözünürlük değerleri Tablo 5-1 ve Sekil 5-4'de verilmiştir.

Tablo 5-1 Toplam Ekstraktif Madde

Örnek	Çöünürlük oranı (%)		
	Alkol	Alkol-Sikloheksan	Toplam
Kç-1a	0,30	5,02	5,32
Kç-1b	0,17	5,02	5,19
Kç-2a	0,23	5,57	5,80
Kç-2b	0,13	4,96	5,09
Sç-1	0,25	5,08	5,33
Sç-2	0,22	5,15	5,37

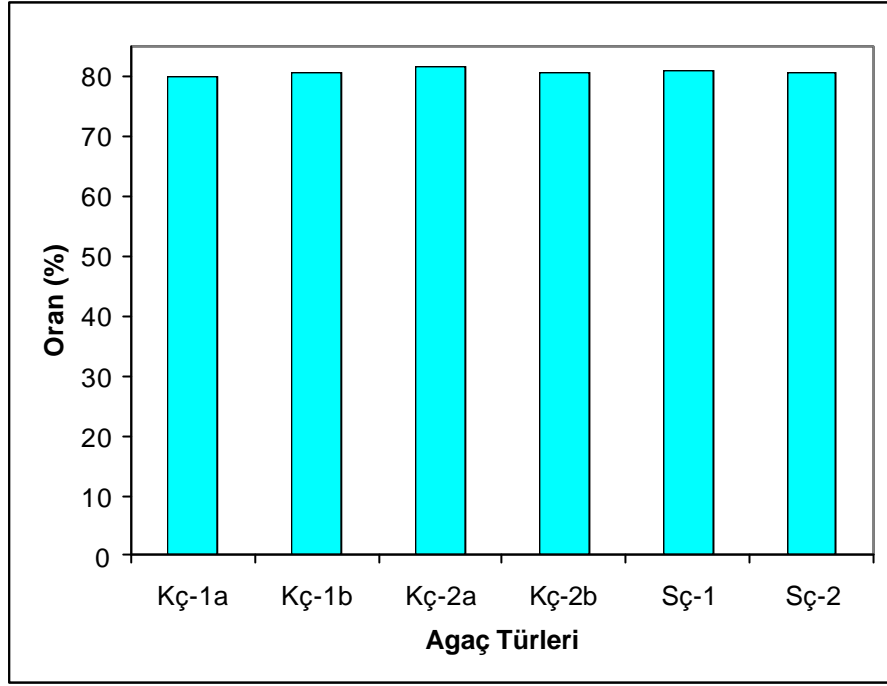


Sekil 5-4 Toplam Ekstraktif Madde

Sonuçlar incelendiğinde karaçamlar ve sarıçamlar arasında ekstraktif madde miktarı bakımından bir farklılık olmadığı görülmektedir.

5.4. HOLOSELÜLOZ VERİMLERİ

Tablo 4-6 incelendiğinde odunlar arasındaki holoselüloz verimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Ancak bu holoselüloz verimleri yerine bilanço analizi sonucunda elde edilen gerçek holoselüloz verimlerini karşılaştırmak daha doğru olacaktır. Holoselüloz örneklerindeki asitte çözünür lignin miktarları çıkarıldıktan sonra elde edilen gerçek holoselüloz verimleri karşılaştırıldığında karaçamlar ile sarıçamlardaki holoselüloz verimleri arasında belirgin bir farklılığın bulunmadığı görülmektedir (Sekil 5-5).



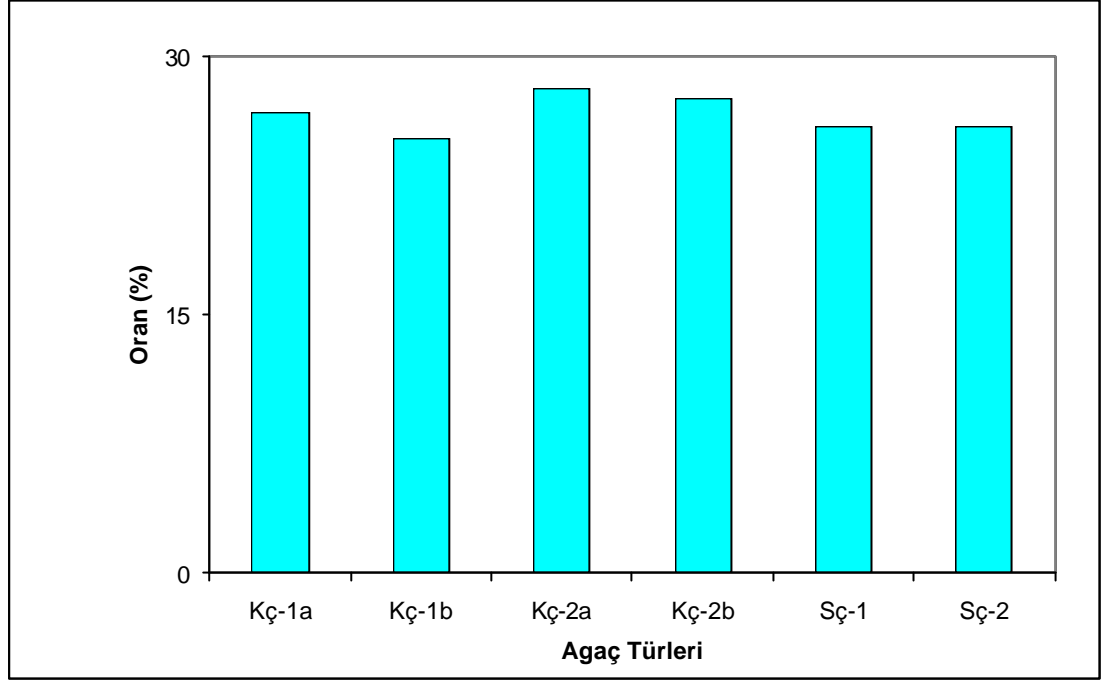
Sekil 5-5 Odun Örneklerinde Holoselüloz Verimleri

5.5. LIGNİN MİKTARLARI

Odun örneklerindeki kalinti lignin miktarları karşılaştırıldığında örnekler arasında kalinti lignin miktarı bakımından belirgin bir fark olmadığı görülür. Ancak çok böcekli karaçamalarda az, böcekli karaçamlar ve sarıçamlara göre kısmen daha yüksek kalinti lignin bulunduğu görülmektedir.

Holoselüloz örneklerindeki kalinti lignin miktarları karşılaştırıldığında ise örnekler arasında belirgin bir farklılığın bulunmadığı görülmektedir.

Odun ve holoselülozda asitte çözünen lignin miktarları karşılaştırıldığında karaçamlar ve sarıçamlar arasında asitte çözünen lignin miktarı bakımından belirgin bir farklılık bulunmadığı görülmektedir (Sekil 5-6).

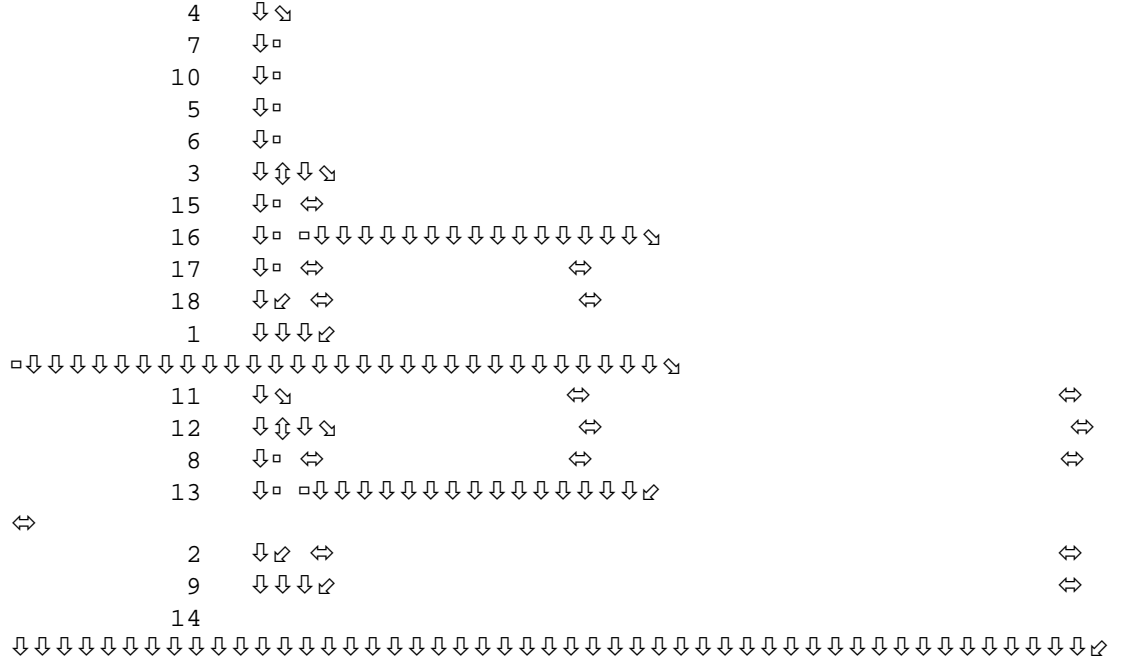


Sekil 5-6 Odun Örneklerinde Asitte Kalinti Lignin Miktarları

5.6. UÇUCU İBRE BİLEŞİKLERİ

Çam kese böceğinin konukçu seçiminde uçucu ekstraktif maddelerin etkili olup olmadığını belirlemek için, ilk önce, 3 gruba ayrılan 18 ağacın ibrelerinden elde edilen ekstraktif maddeler GC-MS ile analiz edilmiştir. Daha sonra bu ağaçların uçucu ibre bileşenlerinin %86,6-95,81'ini oluşturan 25 bileşik (19 monoterpen, 6 seski terpen) belirlenmiş ve istatistiksel olarak analiz edilmiştir.

Bunun için hiyerarsik küme analizi yapılarak bu ağaçlar ekstraktif madde bileşimlerine göre gruplandırılmış ve bir dendogram elde edilmiştir. Sekil 5-7'de dendogram görülmektedir.



Şekil 5-7 Dendrogram 1: Ağaçlar Arasında Ekstraktif Maddeler Bakımından Yakınlık

Elde edilen dendrograma göre uçucu ekstraktif madde bileşimi bakımından tüm ağaçlar öncelikle 2 gruba ayrılmaktadır. Birinci grupta 3-karen bakımından zengin olan sarıçam diğer sarıçam ve karaçamlardan ayrılmıştır. İkinci grupta ağaçlar a-pinen bakımından zengin olan 11 ağaç (6 çok böcekli karaçam, 1 az böcekli karaçam, 4 sarıçam) ve β -pinen bakımından zengin olan 6 ağaç (4 az böcekli karaçam ve 2 çok böcekli karaçam) şeklinde 2 gruba ayrılmıştır.

Çok böcekli 8 ağaçtan 6'sinin a-pinen bakımından zengin olduğu, az böcekli 5 karaçamdan 4'ünün β -pinen bakımından zengin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında a-pinenin çam kese böceğinin konukçu tercihinde ilk sırada olabileceği ifade edilebilir.

Ancak, böceğin daha çok karaçamları tercih etmesi ve incelenen 5 sarıçamın 4'ünün a-pinen bakımında zengin olması a-pinenin çam kese böceğinin konukçu seçiminde tek basına etkili olamayacağını göstermektedir.

Elde edilen sonuçların istatistiksel bakımdan daha detayli değerlendirilebilmesi için

S.P.S.S. Paket programi ile tek yönlü varyans analizi, ve bunu takip eden SNK (Student-Newman Keuls) analizleri yapılmıştır.

Tek yönlü varyans analizi sonunda incelenen 18 ağaçtaki 25 bileşikten sadece 11 bileşik için 3 grup ağaç (çok böcekli ve az böcekli karaçamlar ve sarıçamlar) arasında %5 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu bulunmuştur. Daha sonra yapılan SNK analizi bu bileşiklerden 9 adedinin incelenen ağaç gruplarını alt gruplara ayırdığını göstermiştir. Bununla birlikte, varyans analizi ile % 5 güven düzeyinde anlamlı bulunan a-terpinil asetat ve a-kadinol bileşikleri bakımından SNK analizi sonunda ağaç grupları alt gruplara ayrılamamıştır.

İstatistiksel olarak anlamlı bulunan ve SNK analizi ile incelenen ağaçları alt gruplara ayıran bileşikler için varyans analizi tabloları sırasıyla Tablo 5-2, Tablo 5-3, Tablo 5-4, Tablo 5-5, Tablo 5-6, Tablo 5-7, Tablo 5-8, Tablo 5-9 ve Tablo 5-10 şeklinde verilmektedir.

Tablo 5-2 Trisiklen İçin Varyans Analizi Tablosu

Bileşik	Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
Trisiklen	Gruplar Arası	2	0,890	0,445	12,841***
	Gruplar İçi	15	0,520	0,035	
	Toplam	17	1,410		

Tablo 5-3 Kamfen İçin Varyans Analizi Tablosu

Bileşik	Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
Kamfen	Gruplar Arası	2	22,564	11,282	10,134**
	Gruplar İçi	15	16,700	1,113	
	Toplam	17	39,263		

Tablo 5-4 β -pinen İçin Varyans Analizi Tablosu

Bilesik	Varyans Kaynagi	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
β -pinen	Gruplar Arasi	2	796,118	398,059	4,161*
	Gruplar İçi	15	1434,847	95,656	
	Toplam	17	2230,966		

Tablo 5-5 β -mirsen İçin Varyans Analizi Tablosu

Bilesik	Varyans Kaynagi	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
β -mirsen	Gruplar Arasi	2	6,708	3,354	27,837***
	Gruplar İçi	15	1,807	0,120	
	Toplam	17	8,515		

Tablo 5-6 a-fençol İçin Varyans Analizi Tablosu

Bilesik	Varyans Kaynagi	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
a-fençol	Gruplar Arasi	2	0,155	0,077	8,078**
	Gruplar İçi	15	0,144	0,010	
	Toplam	17	0,298		

Tablo 5-7 a-terpineol İçin Varyans Analizi Tablosu

Bilesik	Varyans Kaynagi	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
a-terpin	Gruplar Arasi	2	54,702	27,351	9,030**
	Gruplar İçi	15	45,434	3,029	
	Toplam	17	100,136		

Tablo 5-8 Geranil asetat İçin Varyans Analizi Tablosu

Bilesik	Varyans Kaynagi	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
Geraniil asetat	Gruplar Arasi	2	1,251	0,626	6,170*
	Gruplar İçi	15	1,521	0,101	
	Toplam	17	2,772		

Tablo 5-9 d-kadinen İçin Varyans Analizi Tablosu

Bilesik	Varyans Kaynagi	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
d kadinen	Gruplar Arasi	2	1,761	0,881	6,367**
	Gruplar İçi	15	2,074	0,138	
	Toplam	17	3,835		

Tablo 5-10 t-kadinol İçin Varyans Analizi Tablosu

Bilesik	Varyans Kaynagi	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Ortalama Varyans	F
t-kadinol	Gruplar Arasi	2	1,952	0,976	4,295*
	Gruplar İçi	15	3,408	0,227	
	Toplam	17	5,360		

Açıklama:

* : P=%5 güven düzeyinde anlamlı.

** : P=%1 güven düzeyinde anlamlı.

*** : P=%0,1 güven düzeyinde anlamlı

Varyans analizini takiben yapılan SNK analizi ile incelenen ağaç gruplarını alt gruplara ayıran bilesikler aşağıda Tablo 5-11, Tablo 5-12, Tablo 5-13, Tablo 5-14, Tablo 5-15, Tablo 5-16, Tablo 5-17, Tablo 5-18, Tablo 5-19 verilmektedir.

Tablo 5-11 Trisiklen İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Az Böcekli Karaçam	5	0,1320	
Çok Böcekli Karaçam	8	0,1800	
Sarıçam	5		0,6560
Önem Seviyesi.		0,669	1,000

Tablo 5-12 Kamfen İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Az Böcekli Karaçam	5	0,9280	
Çok Böcekli Karaçam	8	1,3525	
Sarıçam	5		3,6580
Önem Seviyesi.		0,507	1,000

Tablo 5-13 β -pinen İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Sarıçam	5	3,8640	
Çok Böcekli Karaçam	8	8,7963	8,7963
Az Böcekli Karaçam	5		21,0320
Önem Seviyesi.		0,407	0,052

Tablo 5-14 β -mirsen İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Az Böcekli Karaçam	5	1,0060	
Çok Böcekli Karaçam	8	1,3838	
Sarıçam	5		2,5560
Önem Seviyesi.		0,086	1,000

Tablo 5-15 a-fençol İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Sarıçam	5	0,1020	
Çok Böcekli Karaçam	8	0,1288	
Az Böcekli Karaçam	5		0,3240
Önem Seviyesi.		0,651	1,000

Tablo 5-16 a-terpineol İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Sarıçam	5	1,7380	
Çok Böcekli Karaçam	8	2,5388	
Az Böcekli Karaçam	5		6,0520
Önem Seviyesi.		0,449	1,000

Tablo 5-17 Geranil asetat İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Sarıçam	5	0,0120	
Az Böcekli Karaçam	5	0,2420	0,2420
Çok Böcekli Karaçam	8		0,6287
Önem Seviyesi.		0,241	0,058

Tablo 5-18 d-kadinen İçin SNK Analizi Tablosu

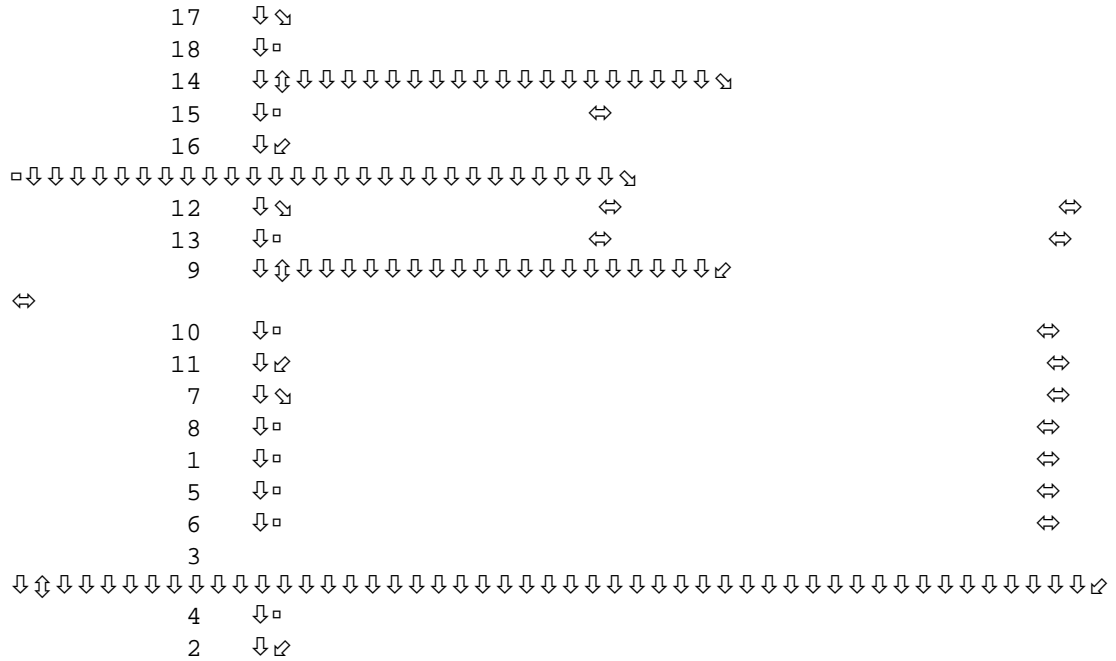
Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Çok Böcekli Karaçam	8	0,5750	
Az Böcekli Karaçam	5	0,6280	
Sarıçam	5		1,2920
Önem Seviyesi.		0,813	1,000

Tablo 5-19 t-kadinol İçin SNK Analizi Tablosu

Gruplar	Örnek Sayisi	a = 0.05 İçin Alt Gruplar	
		1	2
Az Böcekli Karaçam	5	0,1650	
Çok Böcekli Karaçam	8	0,2340	
Sarıçam	5		0,9240
Önem Seviyesi.		0,810	1,000

SNK analizinden sonra tekrar hiyerarsik küme analizi yapılmis ve asagidaki dendogram elde edilmistir.

Burada incelenen 25 bileşik bakımından çok böcekli karaçamların (1-8 No'lu 8 ağaç) az böcekli karaçamlar (9-13 No'lu 5 ağaç) ve sarıçamlar'dan (14-18 No'lu 5 ağaç) ayrıldığı görülmektedir. Dendogram 2 Sekil 5-8'de gösterilmektedir.



Sekil 5-8 Dendogram 2: Ağaç Grupları Arasında Ekstraktif Maddeler Bakımından Yakınlık

Varyans analizlerini takiben yapılan SNK analizleri sonucunda istatistiksel olarak anlamlı bulunup, incelenen ağaçları alt gruplara ayırabilen 9 bileşik incelendiğinde, bu bileşiklerin 5'inin (trisiklen, kamfen, β -mirsen, d-kadinen ve t-kadinol) karaçam ve sarıçam gruplarını birbirinden ayırdığı görülmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin çam kese böceğinin konukçu tercihi ile ilgili olmadığı ifade edilebilir.

Ancak dikkat çekici diğer 4 bileşik (β -pinen, α -fençol, α -terpineol ve geranil asetat) incelenirse, β -pinenin az böcekli karaçamlar ile sarıçamlar arasında, geranil asetatın ise çok böcekli karaçamlar ile sarıçamlar arasındaki bir geçisi karakterize edebileceği, diğer yandan α -fençol ve α -terpineol'un az böcekli karaçamları çok böcekli karaçamlar ve sarıçamlardan açıkça ayırdığı ifade edilebilir.

5.7. SONUÇ

Elde edilen sonuçlara göre çok böcekli karaçamlarda ana bileşikler α -pinen, β -pinen, β -karyofilen ve germakren-d dir. Bu sonuçlar Uçar ve Balaban (2004) ve Macchioni ve dig. (2003)'nin bulmuş oldukları sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Az böcekli karaçamlardaki ana bileşiklerde bu bileşiklere ilave olarak a-terpineol'un önemli ölçüde yüksek bir degerde olduğu görülmektedir. a-terpineol'un az böcekli karaçamlarda çok böcekli karaçamlar ve sarıçamlara oranla daha yüksek oranda bulunması az böcekli karaçamlarda böcek atagina karsi bir tepki olabilir. Sarıçamlarda ise ana bileşikler α -pinen, 3-karen, β -karyofilen ve germakren-d olarak görülmektedir. Bu bileşiklerden 3-karen sarıçamlar için karakteristik bir bileşiktir. Bu nedenle çam kese böceğinin konukçu tercihi ile ilgili olmadığı ifade edilebilir.

Tüm bu sonuçlardan sonra çam kese böceğinin konukçu tercihi için aşağıdaki varsayımlar yapılabilir:

- Geranil asetat bu böcek için çekici bir bileşik olabilir. Zhang ve dig. (2003)'nin çalışması bu düşüncüyü desteklemektedir, yani dişi *T. pityocampalar* sadece minör monoteren bileşiklerine tepki veriyor olabilirler.
- a-terpineol ve a-fençol ve β -pinen böcek atagina bir tepki olarak daha fazla sentezlenmiş olabilir.

Bu varsayımların denetlenmesi için bu ağaçların ibre bileşenleri daha detayli incelenmelidir.

Çam kese böceği ile mücadele için ise öncelikle bu böceğin salgın yapmasını engellemek gerekir. Bunun için çam kese böceğinin yaşayabildiği yükseklik sınırı içinde daha çok yapraklı ağaçların oluşturduğu ormanlar veya ibreli ve yapraklı ağaçların oluşturduğu karışık ormanlar kurulmalıdır ancak, ekonomik amaçlar için, ibreli ağaç ormanı kurulmak isteniyorsa, böceğin konukçu seçimindeki uçucu ekstraktif maddeler daha detayli incelenmeli ve özellikle *P.pinea* gibi limonence zengin ağaçlar daha çok tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

ACATAY, A., 1953, Çam keseböceği Hakkında Arastirmalar ve Adalardaki Mücadelesi, *I.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, A, 3 (1-2), 29-47.

AKKUZU, E ve SELMI, E., 2002, *Thaumetopoea pityocampa* (Den. Schiff)'ya karsi mikrobiyal savas Yöntemlerinin Kullanimi., *Ülkemiz Ormanlarında Çam Kese Böceği Sorunu ve Çözüm Önerileri Sempozyumu*, 24-25 Nisan 2002 Kahramanmaraş: K.S.U. Sempozyum Bildiri Kitabı, 67-74.

ANONIM, 1985, Tappi UM-250: Acid-Soluble Lignin in Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia.

ANONIM, 1992, Tappi T-257 cm-85: Sampling and Preparing wood for Analysis, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.

ANONIM, 1992, Tappi T-211 om-85: Ash in Wood and Rulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.

ANONIM, 1992, Tappi T-207 om-88: Water Solubility of Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.

ANONIM, 1992, Tappi T-204 om-88: Solvent Extractives of Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.

ANONIM, 1992, Tappi T-212 om-88: One percent Sodium Hydroxide Solubility of Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.

ANONIM, 2005, *Isletme Müdürlükleri Haritalari* [online], Orman Genel Müdürlüğü, Ankara, <http://www.ogm.gov.tr/maps/imudmaps/0205.jpg> [Ziyaret Tarihi: 10 Haziran 2005].

ANONIM, 2005, *Dossier UEFM, la processionnaire du pin* [online], Institut National de la Recherche Agronomique, France, <http://www.avignon.inra.fr> [Ziyaret Tarihi: 18 Mart 2005].

AVCI, M., 2000, Investigations on structure of egg-batches, parasitism and egg laying habits of *Thaumetopoea pityocampa* (Lep: Thaumetopoeidae) in various regions of Turkey, *Turkiye Entomoloji Dergisi*, 24, 167-178.

AVTZIS, N ve KLIMETZEK, D., 1986, Development of *Thaumetopoea pityocampa* Schiff. (Lepidoptera: Thaumetopoeidae) in relation to food consumption. *Forest Ecology and Management*, 15, 65-68.

BACK, E.L. ve ALLEN, L.H., 2000, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*, TAPPI Press, Atlanta Georgia, 0898525195.

BALABAN, M., 2000, Türkiye’de Yaygın Olarak Bulunan Yapraklı ve İgne Yapraklı Ağaç Odunları Asıl Bileşenlerinin Bilanço Analizi, *I.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Seri A, Cilt 50, Sayı 2, 157-165

BALABAN, M., 2002, NaClO₂ Delignifikasyonunda Sıcaklık Değişimlerinin Etkisi, *I.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Seri A, Cilt 52, Sayı 2, 39-50.

BATTISTI, A., 2004, *Forests and climate change – lessons from insects* [online], Societe Italiana di Selvicoltura ed Ecologia Forestale, <http://www.sisef.it/> [Ziyaret Tarihi: 20 Mayıs 2005].

BOZKURT, A.Y ve ERDİN, N., 1997, *Ağaç Teknolojisi*, I.Ü Orman Fak. Yayınları, İstanbul, 975-404-449-X.

BREUER, M ve DEVKOTA, B., 1990, Control of *Thaumetopoea pityocampa* by extracts of *Melia azedarach* L. (Meliaceae), *Journal of Applied Entomology*, 110, 128-135.

BROWNING, B.L., 1967, *Methods of Wood Chemistry I-II*, Interscience Publishers, A Division of John Wiley and Sons, New York, London, Sydney

ÇANAKÇIOĞLU, H ve MOL, T, 1998, *Orman Entomolojisi. Zararlı ve Yararlı Böcekler*, I.Ü Orman Fak. Yayınları, İstanbul, 975-404-487-2.

DEMOLIN, G., 1969, Comportement des adultes de *Thaumetopoea pityocampa* Schiff. Dispersion spatiale, importance écologique, *Ann. Sci. Forest.* 26 (1), 81-102.

DENCE, C.W., 1992, *The Determination of Lignin In: Methods in Lignin Chemistry* (Edited by S.Y. Lin and C.W. Dence), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 0-387-50295-5.

DEVKOTA, B., ve SCHMIDT, G.H., 1990, Larval development of *Thaumetopoea pityocampa* (Den. & Schiff.) (Lep., Thaumetopoeidae) from Greece as influenced by different host plants under laboratory conditions., *Journal of Applied Entomology*, 109, 321-330.

DIETRICH, H., 1964, Das Verhalten von Kohlenhydraten bei der., *Holzforschung* 18, 14-24.

FÄLDT, J., SJÖDIN, K., PERSSON, M., VALTEROVA, I, BORG-KARLSON, A.K., 2001, Correlations between selected monoterpene hydrocarbons in the xylem of six *Pinus* (Pinaceae) species, *Chemoecology* 11, 97-106.

FENGEL, D. ve WEGENER, G., 1984, *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 3-11-008481-3.

GULLICHSEN, J. ve PAULAPURO, H., 2000, *Forest Products Chemistry*, Gummerus Printing, 952-5216-03-9.

HODAR, J.A, ZAMORA, R., CASTRO, J., 2002, Host utilisation by moth and larval survival of pine processionary caterpillar *Thaumetopoea pityocampa* in relation to food quality in three *Pinus* species, *Ecological Entomology*, 27, 292-301.

HODAR, J.A., CASTRO, J., ZAMORA, R., 2003, Pine processionary caterpillar *Thaumetopoea pityocampa* as a new threat for relict Mediterranean Scots pine forests under climatic warming, *Biological Conservation*, 110, 123-129.

HODAR, J.A. ve ZAMORA, R., 2004, Herbivory and climatic warming: a Mediterranean outbreaking caterpillar attacks a relict, boreal pine species, *Biodiversity and Conservation*, 13, 493-500.

IBRAHIM, M.A., KAINULAINEN, P., AFLATUNI, A., TIILIKKALA, K., HOLOPAINEN, J.K., 2001, Insecticidal, repellent, antimicrobial activity and phytotoxicity of essential oils: With special reference to limonene and its suitability for control of insect pests, *Agricultural and Food Science In Finland*, 10, 243-259.

KANAT, M., 2002, Çam Kese Böceği' ne karsi Biyolojik Mücadelede *Calosoma sycophanta* L.' nin Kullanimi, *Ülkemiz Ormanlarında Çam Kese Böceği Sorunu ve Çözüm Önerileri Sempozyumu, 24-25 Nisan Kahramanmaras*, Kahramanmaras: K.S.U. Sempozyum Bildiri Kitabı, 93-101.

KANAT, M ve ALMA, M.H., 2004, Insecticidal effects of essential oils from various plants. against larvae of pine processionary moth (*Thaumetopoea pityocampa* Schiff) (Lepidoptera : Thaumetopoeidae), *Pest Management Science*, 60, 173-177.

KAYA, Z. ve TEMERIT, A., 1994, Genetic structure of marginally located *Pinus nigra* var. *pallasiana* populations in central Turkey, *Silvae Genetica* 43, 272-276.

MACCHIONI, F., CIONI, P.L, FLAMINI, G., MORELLI, S., MACCIONI, S., ANSALDI, M., 2003, Chemical composition of essential oils from needles, branches and cones of *Pinus pinea*, *Pinus halepensis*, *Pinus pinaster* and *Pinus nigra* from central Italy, *Flavour and Fragrance Journal*, 18, 139-143.

MALAZGIRT, O., 1966, Çamkese Böceği (*Thaumetopoea pityocampa* Schiff)'nin Parazit ve Yirticileri, *Orman Mühendisliği Dergisi* 5 (6), 13-18.

MITA, E., TSITSIMPIKOU, C., TSIVELEKA, L., PETRAKIS, P.V., ORTIZ, A., VAGIAS, C., ROUSIS, V., 2002, Seasonal Variation of Oleoresin Terpenoids from *Pinus halepensis* and *Pinus pinea* and Host Selection of the Scale Insect *Marchalina hellenica* (Homoptera, Coccoidea, Margarodidae, Coelostoniidae), *Holzforschung* 56, 572-578.

OBST, J.R., 1998, *Special (secondary) Metabolites from Wood* [online], USDA Forest Service, <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1998/obst98a.pdf> [Ziyaret Tarihi: 20 Ocak 2005].

PANADES I BLAS, X., 2000, *An initial study of the communal nest of the Thaumetopoea pityocampa* [online], University of Bolton, <http://www.acs.bolton.ac.uk>, [Ziyaret Tarihi: 5 Mart 2005].

PEREZ-CONTRERAS, T., SOLER, J.J, SOLER, M., 2003, Why do pine processionary caterpillars *Thaumetopoea pityocampa* (Lepidoptera, Thaumetopoeidae) live in large groups? An experimental study, *Annales Zoologici Fennici*, 40, 505-515.

PETRAKIS, P.V., TSITSIMPIKOU, C., TZAKOU, O., COULADIS, M., VAGIAS, C., 2001, Needle volatiles from five *Pinus* species growing in Greece, *Flavour And Fragrance Journal*, 16, 249-252.

RAFII, Z.A, DODD, R.S., ZAVARIN, E, 1996, Genetic Diversity in Foliar Terpenoids Among Natural Populations of European Black Pine, *Biochemical Systematics and Ecology*, 24 (4), 325-339.

REZZI, S., BIGHELLI, A, MOUILLOT, D, CASANOVA, J, 2001,. Composition and chemical variability of the needle essential oil of *Pinus nigra subsp. laricio* from corsica. *Flavour And Fragrance Journal*, 16, 379-383.

SADOF, C.S VE GRANT, G.G., 1997, Monoterpene composition of *Pinus sylvestris* varieties resistant and susceptible to *Dioryctria zimmermani* Grote (Lepidoptera: Pyralidae), *J. Chemical Ecology*, 23, 1917-1927.

SCHOPF, R., ve AVTZIS, N., 1987, The importance of needle compounds in the predisposition of five pine species to *Thaumetopoea pityocampa* (Schiff.). *Journal of Applied Entomology*, 103, 340-350.

SJÖBERG, G., 2003, *Lignin Degredation, Long-term effects of nitrogen addition on decomposition of forest soil organic matter*, Doktora Tezi, Swedish University of Agricultural Sciences.

SJÖSTRÖM, E ve ALEN, R., 1999, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3-540-63102-X.

TIBERI, R., NICCOLI, A., CURINI, M., EPIFANO, F., MARCOTULLIO, M.C., ROSATI, O., 1999, The role of the monoterpene composition in *Pinus spp.* needles, in host selection by the pine processionary caterpillar, *Thaumetopoea pityocampa*, *Phytoparasitica*, 27, 263-272.

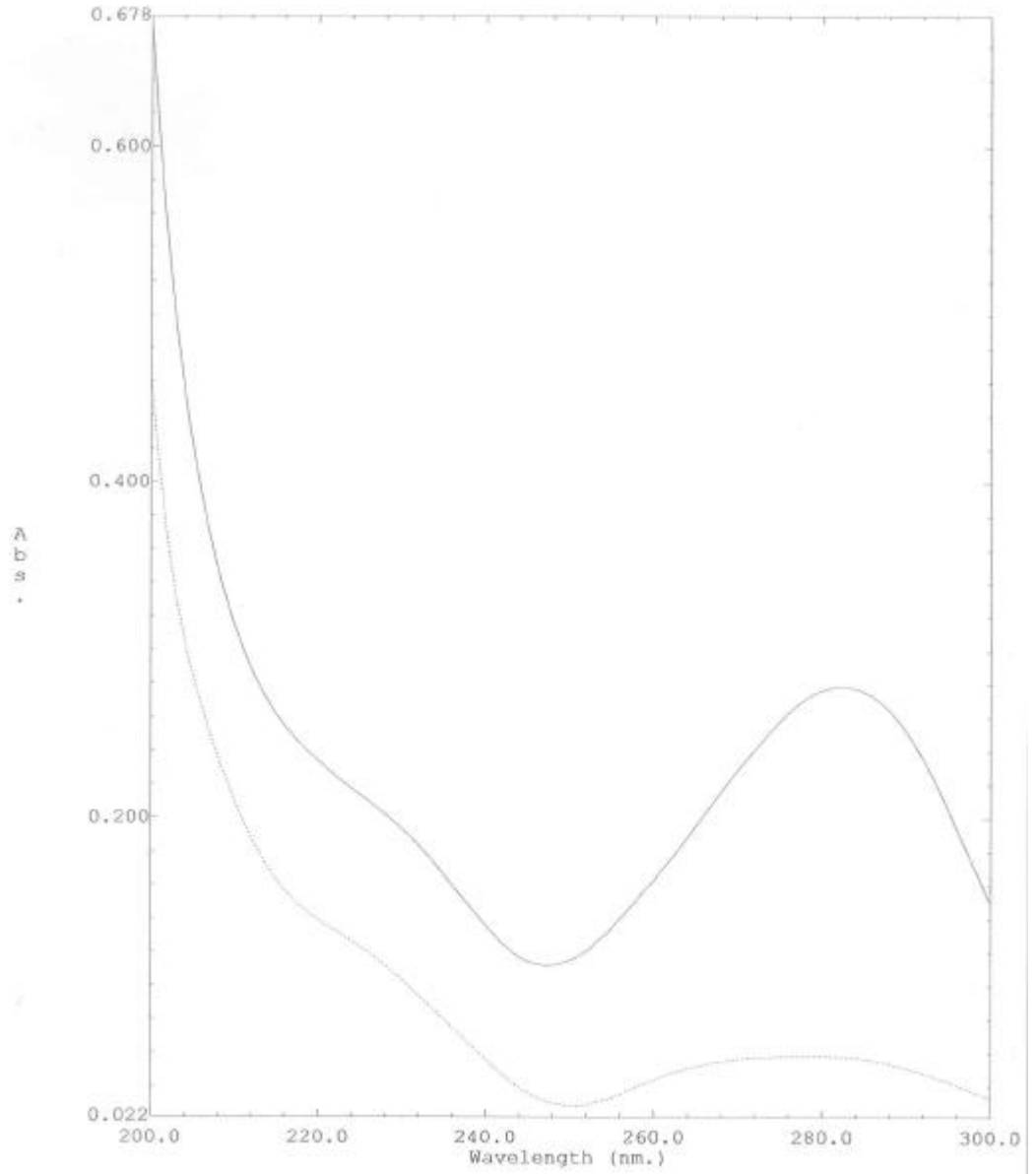
TOMLIN, E.S, ANTONEJEVIC, E ALFARO, R.I, BORDEN, J.H., 2000, Changes in volatile terpene and diterpene resin acid composition of resistant and susceptible white spruce leaders exposed to simulated white pine weevil damage. *Tree Physiology* 20, 1087-1095.

UÇAR, G ve BALABAN, M., 2002, Cyclohexane extracts of black pine wood naturally grown in eastern Thrace, *Holz-Als Roh-und Werkstoff*, 60 (1), 34-40.

- UÇAR, G.ve BALABAN, M., 2003, Hydrolysis of Polysaccharides with 77 % Sulfuric Acid of Quantitative Saccharification, *Turk Journal of Agriculture and Forestry*, 27, 361-365.
- UÇAR, G ve BALABAN, M., 2004, Volatile needle extractives of Anatolian black pine varieties: *P. nigra subsp. pallasiana var. pallasiana* and *var. pyramidata*, *Biochemical Systematics and Ecology*, 32, 983-992.
- VELIOGLU, E., ÇENGEL, B., İÇGEN, Y., KANDEMİR, G., ALAN, M., KAYA, Z., 2002, *Moleküler Belirteçler Yardımıyla Karaçam Tohum Mescerelerinde, Tohum Bahçelerinde ve Ağaçlandırmalarında Bulunan Genetik Çesitliliğin Karsilastirilmesi*, T.C. Orman Bakanlığı Yayinlari, Ankara, 975-8273-51-5.
- VELIOGLU, E, TOLUN, A.A, ÇENGEL, B., KAYA, Z., 1999, *Bolkar Daglarındaki Dogal Karaçam Populasyonlarının Izoenzim Çesitliliği*, T.C. Orman Bakanlığı Yayinlari, Ankara, 975-8273-16-7.
- YALTIRIK, F. ve EFE, A., 2000, *Dendroloji Ders Kitabı*, II Baskı, I.Ü Orman .Fak. Yayinlari, Istanbul, 975-404-594-1.
- YELEKÇI, K., AÇIMIS, M., SORAN, H., 1981, *Melia azedarach* L. Meyvelerinden Çıkarılan Özütlelerin Çam Kese Böceği (*Thaumetopaea pityocampa* Schiff.) Tirtillarına Etkisi, *Doga Bilim Dergisi* 5, 69-71.
- ZHANG, Q.H. SCHLYTER, F., BATTISTI, A., BIRGERSON, G., ANDERSON, P., 2003, Electrophysiological responses of *Thaumetopoea pityocampa* females to host volatiles: implications for host selection of active and inactive terpenes. *Anzeiger fur Schadlingskunde-Journal of Pest Science*, 76, 103-107.

EKLER

EK 1: ODUNDA (ÜSTTE) VE HOLOSELÜLOZDAKI (ALTTA) ASITTE ÇÖZÜNÜR LIGNİN EGRİLERİ



EK 2: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 1 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,12
a-pinen	42,19
Kamfen	1,14
β -pinen	3,94
β -mirsen	1,46
3-karen	0
β -fellandren	1,28
Limonen	1,37
β -osimen	2,32
?-terpinen	0,06
a-terpinolen	0,53
Linalol	1,75
a-feçol	0,18
Terpine-4-ol	0,22
a-terpineol	3,99
Linalil asetat	1,77
Bornil asetat	0,78
a-terpinil asetat	3,35
Geranil asetat	1,52
β -karyofilen	6,09
a-humulen	0,94
Germakren-d	12,2
d-kadinen	0,55
t-kadinol	0,27
a-kadinol	0,34

EK 3: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 2 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,09
a-pinen	31,56
Kamfen	0,9
β -pinen	28,35
β -mirsen	1,4
3-karen	0
β -fellandren	1,59
Limonen	2,23
β -osimen	3,58
?-terpinen	0,14
a-terpinolen	1,27
Linalol	0,14
a-feçol	0,29
Terpine-4-ol	0,26
a-terpineol	5,3
Linalil asetat	0,12
Bornil asetat	0,51
a-terpinil asetat	1,18
Geranil asetat	0,42
β -karyofilen	3,41
a-humulen	0,54
Germakren-d	7,5
d-kadinen	0,39
t-kadinol	0,13
a-kadinol	0,19

EK 4: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 3 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,16
a-pinen	56,15
Kamfen	1,34
β -pinen	2,22
β -mirsen	1,39
3-karen	0
β -fellandren	0,47
Limonen	1,29
β -osimen	1,41
?-terpinen	0,08
a-terpinolen	0,29
Linalol	0,31
a-feçol	0,07
Terpine-4-ol	0,13
a-terpineol	1,24
Linalil asetat	0,39
Bornil asetat	0,43
a-terpinil asetat	2,79
Geranil asetat	0,9
β -karyofilen	3,9
a-humulen	0,61
Germakren-d	14
d-kadinen	0,58
t-kadinol	0,18
a-kadinol	0,24

EK 5: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 4 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,28
α -pinen	58,2
Kamfen	1,95
β -pinen	2,47
β -mirsen	1,49
γ -karen	0
β -fellandren	0,84
Limonen	2,37
β -osimen	5,05
γ -terpinen	0,08
α -terpinolen	0,57
Linalol	0,09
α -feçol	0,11
Terpine-4-ol	0,12
α -terpineol	2,17
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,4
α -terpinil asetat	0,03
Geranil asetat	0,36
β -karyofilen	7,66
α -humulen	1,11
Germakren-d	8,5
d-kadinen	0,5
t-kadinol	0,12
α -kadinol	0,15

EK 6: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 5 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,25
a-pinen	52,68
Kamfen	1,66
β -pinen	2,57
β -mirsen	1,73
3-karen	0
β -fellandren	1,11
Limonen	2,79
β -osimen	1,65
?-terpinen	0,07
a-terpinolen	0,42
Linalol	0,07
a-fençol	0,05
Terpine-4-ol	0,1
a-terpineol	1,18
Linalil asetat	0
Bornil asetat	1,43
a-terpinil asetat	0
Geranil asetat	0,1
β -karyofilen	7,46
a-humulen	1,11
Germakren-d	16
d-kadinen	0,92
t-kadinol	0,12
a-kadinol	0,17

EK 7: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 6 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,23
a-pinen	52,87
Kamfen	1,51
β -pinen	1,89
β -mirsen	1,23
3-karen	0
β -fellandren	0,5
Limonen	1,1
β -osimen	3
?-terpinen	0,07
a-terpinolen	0,33
Linalol	0,2
a-feçol	0,08
Terpine-4-ol	0,11
a-terpineol	1,51
Linalil asetat	0,19
Bornil asetat	1,17
a-terpinil asetat	1,89
Geranil asetat	0,52
β -karyofilen	6,27
a-humulen	0,94
Germakren-d	13,7
d-kadinen	0,57
t-kadinol	0,18
a-kadinol	0,24

EK 8: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 7 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,21
a-pinen	56,45
Kamfen	1,44
β -pinen	2,03
β -mirsen	1,04
3-karen	0
β -fellandren	0,41
Limonen	1,44
β -osimen	3,27
?-terpinen	0,07
a-terpinolen	0,5
Linalol	0,3
a-feçol	0,11
Terpine-4-ol	0,13
a-terpineol	2,28
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,88
a-terpinil asetat	0,02
Geranil asetat	0,91
β -karyofilen	8,69
a-humulen	1,28
Germakren-d	9,6
d-kadinen	0,51
t-kadinol	0,19
a-kadinol	0,25

EK 9: ÇOK BÖCEKLI KARAÇAM 8 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,1
a-pinen	34,15
Kamfen	0,88
β -pinen	26,9
β -mirsen	1,33
3-karen	0
β -fellandren	1,29
Limonen	1,74
β -osimen	1,25
?-terpinen	0,14
a-terpinolen	1,42
Linalol	0,07
a-feçol	0,14
Terpine-4-ol	0,26
a-terpineol	2,64
Linalil asetat	0,09
Bornil asetat	0,5
a-terpinil asetat	1,33
Geranil asetat	0,3
β -karyofilen	6,45
a-humulen	0,94
Germakren-d	13
d-kadinen	0,58
t-kadinol	0,13
a-kadinol	0,18

EK 10: AZ BÖCEKLI KARAÇAM 1 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,12
a-pinen	34,95
Kamfen	0,85
β -pinen	27,08
β -mirsen	0,99
3-karen	0
β -fellandren	0,88
Limonen	3,36
β -osimen	0,15
?-terpinen	0
a-terpinolen	0,1
Linalol	0,05
a-feçol	0,45
Terpine-4-ol	0,27
a-terpineol	8,04
Linalil asetat	0
Bornil asetat	1,14
a-terpinil asetat	0,02
Geranil asetat	0,36
β -karyofilen	5,27
a-humulen	0,9
Germakren-d	2,54
d-kadinen	0,18
t-kadinol	0,24
a-kadinol	0,26

EK 11: AZ BÖCEKLI KARAÇAM 2 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,13
a-pinen	60
Kamfen	0,89
β -pinen	1,47
β -mirsen	0,85
3-karen	0
β -fellandren	0,33
Limonen	1,16
β -osimen	1,95
?-terpinen	0,06
a-terpinolen	0,5
Linalol	0,03
a-feçol	0,12
Terpine-4-ol	0,11
a-terpineol	2,73
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,76
a-terpinil asetat	0,01
Geranil asetat	0,31
β -karyofilen	8,87
a-humulen	1,24
Germakren-d	10,7
d-kadinen	0,76
t-kadinol	0,19
a-kadinol	0,29

EK 12: AZ BÖCEKLI KARAÇAM 3 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,11
a-pinen	31,47
Kamfen	0,99
β -pinen	24,44
β -mirsen	1,14
3-karen	0
β -fellandren	1,29
Limonen	2,33
β -osimen	1,49
?-terpinen	0,12
a-terpinolen	1,76
Linalol	0,05
a-feçol	0,51
Terpine-4-ol	0,27
a-terpineol	9,47
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,49
a-terpinil asetat	0,03
Geranil asetat	0,06
β -karyofilen	3,02
a-humulen	0,49
Germakren-d	13,2
d-kadinen	0,6
t-kadinol	0,29
a-kadinol	0,44

EK 13: AZ BÖCEKLI KARAÇAM 4 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,12
a-pinen	30,72
Kamfen	0,85
β -pinen	27,14
β -mirsen	0,91
3-karen	0
β -fellandren	1,15
Limonen	1,26
β -osimen	1,06
?-terpinen	0,07
a-terpinolen	0,8
Linalol	0,06
a-feçol	0,27
Terpine-4-ol	0,15
a-terpineol	4,85
Linalil asetat	0,04
Bornil asetat	0,53
a-terpinil asetat	0,41
Geranil asetat	0,29
β -karyofilen	4,09
a-humulen	0,61
Germakren-d	18
d-kadinen	0,87
t-kadinol	0,25
a-kadinol	0,35

EK 14: AZ BÖCEKLI KARAÇAM 5 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,18
a-pinen	37,39
Kamfen	1,06
β -pinen	25,03
β -mirsen	1,14
3-karen	0
β -fellandren	1,3
Limonen	1,62
β -osimen	0,8
?-terpinen	0,15
a-terpinolen	1,39
Linalol	0,07
a-feñol	0,27
Terpine-4-ol	0,29
a-terpineol	5,17
Linalil asetat	0
Bornil asetat	1,9
a-terpinil asetat	0,04
Geranil asetat	0,19
β -karyofilen	3,94
a-humulen	0,6
Germakren-d	10
d-kadinen	0,73
t-kadinol	0,2
a-kadinol	0,26

EK 15: SARIÇAM 1 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,37
a-pinen	16,22
Kamfen	2,12
β -pinen	4,48
β -mirsen	2,53
3-karen	39,4
β -fellandren	1,09
Limonen	1,12
β -osimen	4,42
?-terpinen	0,76
a-terpinolen	4,36
Linalol	0,01
a-feçol	0,09
Terpine-4-ol	1,4
a-terpineol	1,4
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,3
a-terpinil asetat	0
Geranil asetat	0
β -karyofilen	5,57
a-humulen	0,93
Germakren-d	5,53
d-kadinen	0,76
t-kadinol	0,25
a-kadinol	0,31

EK 16: SARIÇAM 2 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,57
a-pinen	53,42
Kamfen	3,53
β -pinen	3,37
β -mirsen	2,12
3-karen	0,91
β -fellandren	1,84
Limonen	4,1
β -osimen	3,87
?-terpinen	0,13
a-terpinolen	0,67
Linalol	0,01
a-feñol	0,1
Terpine-4-ol	0,35
a-terpineol	2,01
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,76
a-terpinil asetat	0,02
Geranil asetat	0,05
β -karyofilen	4,73
a-humulen	0,78
Germakren-d	8,6
d-kadinen	1,07
t-kadinol	0,41
a-kadinol	0,47

EK 17: SARIÇAM 3 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,77
a-pinen	55,29
Kamfen	4,22
β -pinen	4,1
β -mirsen	2,87
3-karen	1,23
β -fellandren	0,84
Limonen	4,21
β -osimen	1,79
?-terpinen	0,14
a-terpinolen	0,81
Linalol	0,02
a-feçol	0,15
Terpine-4-ol	0,36
a-terpineol	2,79
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,05
a-terpinil asetat	0
Geranil asetat	0
β -karyofilen	3,02
a-humulen	0,55
Germakren-d	8,39
d-kadinen	1,12
t-kadinol	0,96
a-kadinol	1,12

EK 18: SARIÇAM 4 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	1,2
a-pinen	52,51
Kamfen	6,7
β -pinen	4,3
β -mirsen	3,39
3-karen	0,43
β -fellandren	1,03
Limonen	1,07
β -osimen	0,87
?-terpinen	0,05
a-terpinolen	0,22
Linalol	0
a-feçol	0,06
Terpine-4-ol	0,2
a-terpineol	0,91
Linalil asetat	0
Bornil asetat	1,32
a-terpinil asetat	0,03
Geranil asetat	0
β -karyofilen	4,92
a-humulen	0,77
Germakren-d	10,3
d-kadinen	1,11
t-kadinol	0,5
a-kadinol	0,49

EK 19: SARIÇAM 5 UÇUCU IBRE BİLESENLERİ

Bilesikler	Miktar (%)
Trisiklen	0,37
a-pinen	49,64
Kamfen	1,72
β -pinen	3,07
β -mirsen	1,87
3-karen	0,75
β -fellandren	0,26
Limonen	2,05
β -osimen	1,84
?-terpinen	0
a-terpinolen	0,15
Linalol	0,01
a-feçol	0,11
Terpine-4-ol	0,14
a-terpineol	1,58
Linalil asetat	0
Bornil asetat	0,06
a-terpinil asetat	0,3
Geranil asetat	0,01
β -karyofilen	5,22
a-humulen	0,83
Germakren-d	8,9
d-kadinen	2,4
t-kadinol	2,5
a-kadinol	2,82

ÖZGEÇMİS

Ali Umut SEN 01.08.1980 tarihinde Balıkesir’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Balıkesir’de tamamladı. 2003 yılında I.Ü Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl I.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Prof. Dr. Güneş UÇAR danışmanlığında yüksek lisans çalışmalarını sürdürmektedir.